

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : C07F 15/00, C08F 32/00	A1	(11) International Publication Number: WO '99/00396
		(43) International Publication Date: 7 January 1999 (07.01.99)
<p>(21) International Application Number: PCT/EP98/03573</p> <p>(22) International Filing Date: 13 June 1998 (13.06.98)</p> <p>(30) Priority Data: 1536/97 25 June 1997 (25.06.97) CH</p> <p>(71) Applicant (<i>for all designated States except US</i>): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).</p> <p>(72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (<i>for US only</i>): VAN DER SCHAAF, Paul, Adriaan [NL/CH]; Impasse du Castel 9, CH-1700 Fribourg (CH). HAFNER, Andreas [CH/CH]; Bendenweg 3, CH-3177 Laupen (CH). MÜHLEBACH, Andreas [CH/CH]; Les Grands Esserts 7, CH-1782 Belfaux (CH).</p> <p>(74) Common Representative: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC., Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).</p>		
<p>(81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Published <i>With international search report.</i> <i>Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i></p>		

(54) Title: RUTHENIUM AND OSMIUM CARBENE CATALYSTS

(57) Abstract

The invention relates to penta- and hexacoordinated ruthenium and osmium carbene catalysts, in which a sulfur, oxygen or nitrogen atom is attached to the carbene group which is coordinated with the central ruthenium or osmium atom, to their preparation and to their use for synthesizing polymers, for ring-closing metathesis of olefins and for isomerizing olefins.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号
特表2002-506452
(P2002-506452A)

(43)公表日 平成14年2月26日 (2002.2.26)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 7 F 15/00
C 0 8 F 32/00

識別記号

F I
C 0 7 F 15/00
C 0 8 F 32/00

テーコード^{*} (参考)

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 83 頁)

(21)出願番号 特願平11-505248
(86) (22)出願日 平成10年6月13日(1998.6.13)
(85)翻訳文提出日 平成11年12月21日(1999.12.21)
(86)国際出願番号 PCT/EP98/03573
(87)国際公開番号 WO99/00396
(87)国際公開日 平成11年1月7日(1999.1.7)
(31)優先権主張番号 1536/97
(32)優先日 平成9年6月25日(1997.6.25)
(33)優先権主張国 スイス(CH)

(71)出願人 チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド
スイス国 4057 バーゼル クリベックシユトラーセ 141
(72)発明者 ヴァン デル シャーフ, バウル アドリアン
スイス国 ツェーハー-4123 アルシュヴィル マルスシュトラーセ 17
(72)発明者 ハフナー, アンドレアス
スイス国 ツェーハー-4460 ゲルターキンデン パルケンヴェーク 23
(74)代理人 弁理士 津国 肇 (外1名)

最終頁に続く

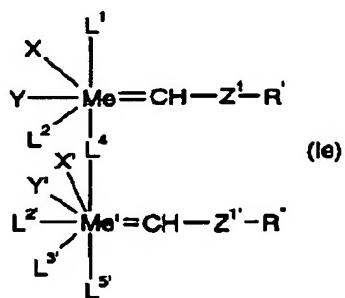
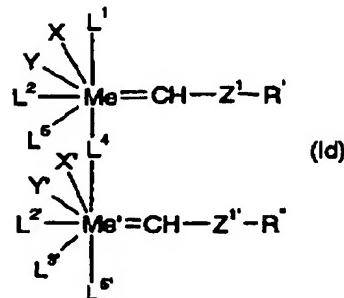
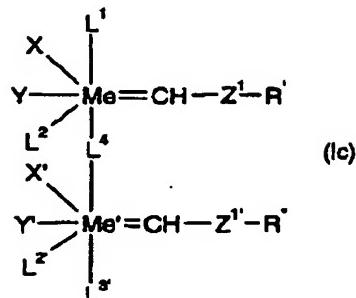
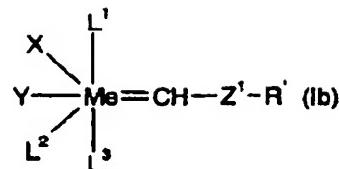
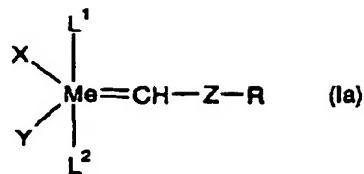
(54)【発明の名称】 ルテニウム及びオスミウムカルベン触媒

(57)【要約】

本発明は、硫黄、酸素又は窒素原子が、中心ルテニウム又はオスミウム原子と配位結合しているカルベン基と結合する、五及び六配位結合ルテニウム及びオスミウムカルベン触媒、その調製並びにポリマーを合成するため、オレフィンの閉環複分解のため及びオレフィンの異性化のためのその使用に関する。

【特許請求の範囲】

1. 式：



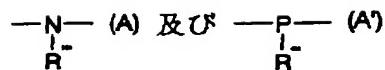
(式中、Me及びMe'は、互いに独立して、ルテニウム又はオスミウムであり；

X、X'、Y及びY'は、互いに独立して、アニオンリガンドあるいはX及びY並びにX'及びY'のそれぞれの場合で一緒になってビスアニオンリガンドであり；

L¹、L²、L²'、L³、L³'、L⁵及びL⁵'は、互いに独立して、单座中性e⁻ドナーリガンドであり；

L⁴は、二座又はL¹、L²、L²'、L³、L³'及びL⁵'のリガンドのうち2個と一緒にになって、四座中性e⁻ドナーリガンドであり；

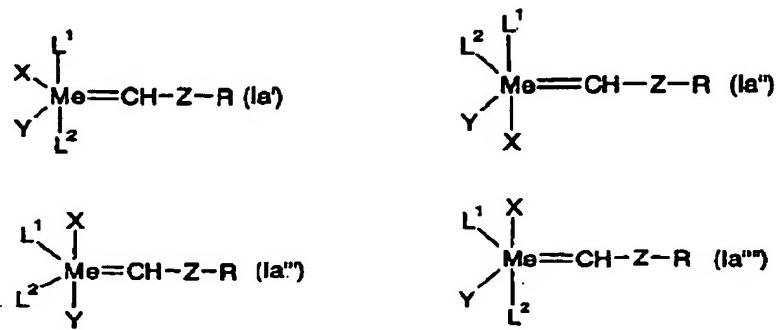
Zは硫黄又は式：



(式中、R'、R''は水素又は炭化水素残基である)の基であり;
 Z^1 及び $Z^{1'}$ は、互いに独立して、酸素、硫黄又は基A及びA'であり;
Rは、Zが硫黄の場合には非置換若しくは置換アリールであり、又はZが基A
及びA'の場合には炭化水素残基であり;そして
R'及びR''は炭化水素残基である)

の化合物又はこの化合物の異性体。

2. 式I aが、式:



(式中、Me、X、Y、L¹、L²、Z及びRは請求項1と同義である)の異性体構造を包含する、請求項1記載の化合物。

3. Meがルテニウムである、請求項1記載の式I a～I eの化合物。

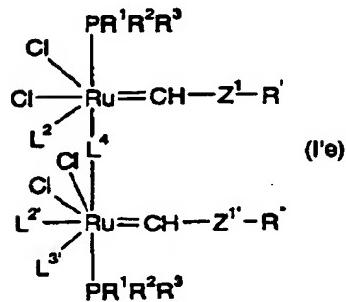
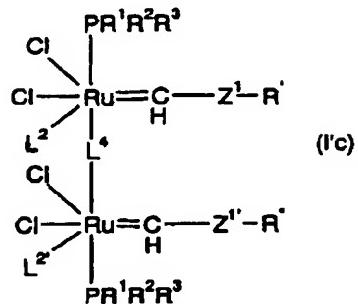
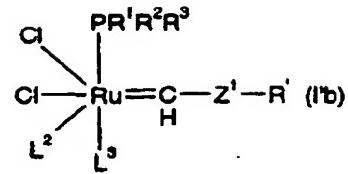
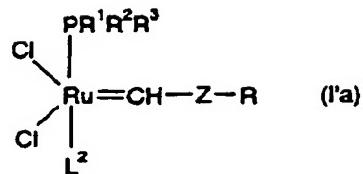
4. L¹、L²、L^{2'}、L³、L^{3'}、L⁵及びL^{5'}の群からの1～2個のリガンドが、(i-C₃H₇)₃P、(sec-C₄H₉)₃P、(C₅H₉)₃P及び(C₆H₁₁)₃Pの群から選択される第三級一置換ホスフィンである、請求項1記載の式I a～I eの化合物。

5. L¹、L²、L^{2'}、L³、L^{3'}、L⁵及びL^{5'}の群からのリガンドが、電子供与体特性を有する単座中性e⁻ドナーリガンドであり、この群からの2個のリガンドが一緒になって二座中性e⁻ドナーリガンドであり、基L⁴の中性リガンドが二座又はL¹、L²、L^{2'}、L³、L^{3'}、L⁵及びL^{5'}の群の2個のリガンドと一緒にになって四座中性e⁻ドナーリガンドであり、フラン、チオフェン、ピロー

ル、ピリジン、ビス-ピリジン、ピコリルイミン、 α -ピラン、 α -チオピラン、フェナントロリン、ピリミジン、ビス-ピリミジン、ピラジン、インドール、クマロン、チオナフテン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフエン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ビス-チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、キノリン、ビス-キノリン、イソキノリン、ビス-イソキノリン、アクリジン、クロメン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、トリアジン、チアントレン、プリン、ビス-イミダゾール及びビス-オキサゾールからなる群の非置換又は置換ヘテロアレーンから誘導される、請求項1記載の式Ia～Ieの化合物。

6. Zが硫黄であり、Rが、非置換フェニル又はC₁～C₆アルキル、C₁～C₆アルコキシ、カルボキシル、C₁～C₆アルコキシカルボニル、C₁～C₆ハロアルキル、ニトロ、スルホ、アンモニウム及びハロゲンからなる群の1個以上の置換基により置換されているフェニルである、請求項1記載の式Iaの化合物。

7. 請求項1記載の式：

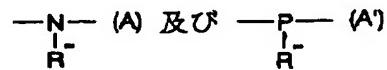


(式中、 L^2 、 $L^{2'}$ 、 L^3 、 $L^{3'}$ 及び L^5 は、互いに独立して、单座中性 e^- ドナーリガンドであり； L^4 は、二座又は L^2 、 $L^{2'}$ 、 L^3 、及び L^5 のリガンドのうち2個と一緒にになって、四座中性 e^- ドナーリガンドであり； R^1 、 R^2 及び R^3 は、互いに独立して、 C_1-C_{20} アルキル、 C_3-C_{12} シクロアルキル、 C_2-C_{11} ヘテロシクロアルキル、 C_5-C_{12} アリール、 C_1-C_9 ヘテロアリール又は C_6-C_{13} アラルキルであり、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びアラルキルは、非置換又は、 C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 アルコキシ、カルボキシル、 C_1-C_6 アルコキシカルボニル、 C_1-C_6 ハロアルキル、 C_5-C_{12} アリール、 C_5-C_{12} アリールオキシ、 $-NO_2$ 、スルホ、アンモニウム及びハロからなる群の1個以上の置換基により置換されており；残基 R^1 及び R^2 は、一緒にになって非置換又は C_1-C_6 アルキ

ル、 C_1-C_6 ハロアルキル、 $-NO_2$ 若しくは C_1-C_6 アルコキシ-置換テトラ

若しくはペンタメチレン或は非置換又は1～2個の1, 2-フェニレンに縮合した、C₁-C₆アルキル、C₁-C₆ハロアルキル、-NO₂若しくはC₁-C₆アルコキシ-置換テトラ若しくはペンタメチレンであり、R³は同義であり；

Zは硫黄又は式：



(式中、R'、'は水素又は基C₁-C₂₀アルキル、C₃-C₈シクロアルキル、C₃-C₈ヘテロシクロアルキル、C₅-C₁₂アリール、C₁-C₉ヘテロアリール若しくはC₆-C₁₃アラルキルの炭化水素残基であり、ここで、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール及びヘテロアリールは、非置換又はC₁-C₆アルキル、C₁-C₆ハロアルキル、C₁-C₆アルコキシ、カルボキシル、C₁-C₆アルコキシカルボニル、C₅-C₁₂アリール、C₅-C₁₂アリールオキシ、-NO₂若しくはハロにより置換されている)の基であり；

Z¹及びZ²は、互いに独立して、酸素、硫黄又はR'、'で特定された定義の基A及びA'であり；

Rは、Zが硫黄の場合には非置換若しくは置換アリールであり、又はZが基A及びA'の定義を有する場合にはR'、'で特定された定義を有する炭化水素残基であり；そして

R'及びR''は、R'、'で特定された定義を有する炭化水素残基である)の化合物又はこの化合物の異性体。

8. L²、L^{2'}、L³及びL^{3'}が、互いに独立して、非置換の又はC₁-C₁₂アルキル、C₃-C₁₁ヘテロシクロアルキル、C₁-C₉ヘテロアリール、モノアミノ、ジアミノ及び-C(=O)Hの群からの1個以上の置換基により置換されているピリジルであり；或はL²、L^{2'}、L³及びL^{3'}の2個のリガンドが一緒になって、非置換の又はC₁-C₁₂アルキル、C₆-C₁₀アリール及びシアノの群からの1個以上の置換基により置換されている、ビス-ピリジン、フェナントロリン、ビス-チアゾール、ビス-ピリミジン、ビス-キノリン又はピコリルイミンであり、ここで、置換基アルキル及びアリールは、非置換又はC₁-C₁₂ア

ルキル、ニトロ、モノアミノ、ジアミノ及びニトロの群からの1個以上の置換基により置換されており、又はジアミノー置換-N=N-C₆-C₁₀アリールであり；L⁴がビス-ピリジン又はビス-ピリミジンであり；

R¹、R²及びR³が、イソプロピル、sec-ブチル、シクロペンチル又はシクロヘキシルであり；

Zが硫黄又は基A及びA'（ここで、R'、'は、水素、C₁-C₄アルキル、フェニル又はC₁-C₄アルキル-置換フェニルである）であり；

Z¹及びZ^{1'}が、互いに独立して、酸素、硫黄又はR'、'で特定された定義の基A及びA'であり；

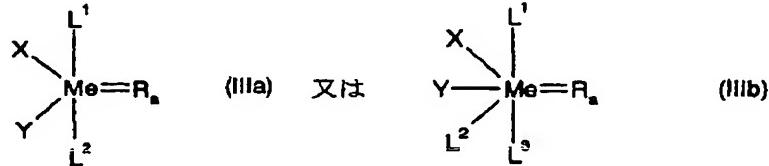
Rは、Zが硫黄の場合にはフェニルであり、又はZが基A及びA'の定義を有する場合にはC₁-C₄アルキル、フェニル若しくはC₁-C₄アルキル-置換フェニルであり；そして

R'及びR''が、C₁-C₄アルキル、フェニル又はC₁-C₄アルキル-置換フェニルである、請求項7記載の式I'a～I'eの化合物又はこの化合物の異性体。

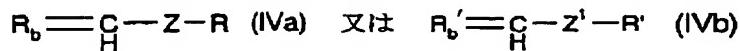
9. ジクロロビス[トリシクロヘキシルホスフィノ]フェニルチオメチノルテニウムである請求項1記載の化合物又はこの化合物の異性体。

10. ジクロロビス[トリシクロヘキシルホスフィノ]-1-(2-オキソピロリジノ)メチノルテニウムである請求項1記載の化合物又はこの化合物の異性体。

11. 請求項1記載の式I'a～I'eの化合物の調製方法であって、式：



(式中、R_aは、除き得る脱離基であり、X、Y、L¹、L²及びL³は、式I'a及びI'bと同義である)の化合物のリガンドL²又はL³を、式：



(式中、R_bは、除き得る脱離基であり、Z、Z'、R及びR'は、式I'a及びI'bと同義である)のリガンドL²又はL³を、式：

b と同義である) のビニルエーテル、ビニルチオエーテル、ビニルアミン又はビニルホスフィンにより置換する工程及び場合により、式 I c、I d 及び I e の二量体化合物の調製のために、リガンド L² 又は L³ を、二座又は四座リガンド L⁴ で置換するか及び/又は式 I a ~ I e で得られる化合物の基 X、X'、Y 及び Y' 並びに L¹、L²、L^{2'}、L³、L^{3'}、L⁵ 及び L^{5'} を置換する工程を含む方法。

12. (α) ジシクロペンタジエン若しくは他の歪められたシクロオレフィン又はジシクロペンタジエンと他の歪められたシクロオレフィンとの混合物、及び(β) 触媒量の式 I a ~ I e (式中、M_e 及び M_{e'} は、互いに独立して、ルテニウム又はオスミウムであり、X、X'、Y、Y'、L¹、L²、L^{2'}、L³、L^{3'}、L⁴、L⁵ 及び L^{5'} 並びに Z、Z¹、Z^{1'}、R、R' 及び R" は同義である) の化合物の少なくとも 1 つ並びにこれらの化合物の異性体、及び場合により、更にポリマーのための添加剤を含む組成物。

13. 複分解ポリマーの調製方法であって、

(α) ジシクロペンタジエン若しくは他の歪められたシクロオレフィン又はジシクロペンタジエンと他の歪められたシクロオレフィンとの混合物、及び

(β) 触媒量の式 I a ~ I e (式中、M_e 及び M_{e'} は、互いに独立して、ルテニウム又はオスミウムであり、X、X'、Y、Y'、L¹、L²、L^{2'}、L³、L^{3'}、L⁴、L⁵ 及び L^{5'} 並びに Z、Z¹、Z^{1'}、R、R' 及び R" は同義である) の化合物の少なくとも 1 つ並びにこれらの化合物の異性体、及び場合により、更にポリマーの添加物を含む組成物を加熱する工程及び、

必要により、得られた複分解ポリマーを成形処理に付す工程、
を含む方法。

14. 請求項 8 記載の方法により得られるポリマー。

15. 請求項 12 記載の組成物の被覆を基質に適用した担体材料。

16. 請求項 12 記載の組成物の硬化膜を有する被覆基質。

17. 二重結合を異性化するため、不飽和ポリマーを分解するため又はジエンを閉環する方法における、請求項 1 記載の式 I a ~ I e の化合物の使用。

【発明の詳細な説明】

ルテニウム及びオスミウムカルベン触媒

本発明は五及び六配位ルテニウム及びオスミウムカルベン触媒、その調製並びにポリマーの合成、オレフィンの閉環複分解及びオレフィンの異性化のためのその使用に関する。

環ひずみ下のシクロオレフィンの熱複分解重合は、最近非常に重要になっており、適切な触媒を必要としている。触媒及び共触媒の最初の使用は、例えば米国特許第4,060,468号及び国際特許第WO93/13174号を参照できるが、1成分触媒は、[H.H. Thoi et al., J. Mol. Catal. 15:245-270(1982)]にも開示されている。適用するのに特に興味深い触媒は、いわゆる金属カルベン、即ち遷移金属化合物であり、例えば中心金属原子に結合している基=CR'R"を有するルテニウム及びオスミウム錯体である[WO93/20111; S.K. Ananoka et al., Macromolecules 28:4707-4713(1995); C. Fraser et al., Polym. Prepr. 36:237-238(1995); P. Schwab et al., Angew. Chem. 107:2179-2181(1995)]。この型の錯体はジエンの閉環に触媒作用を及ぼすためにも適当である[WO96/04289]。

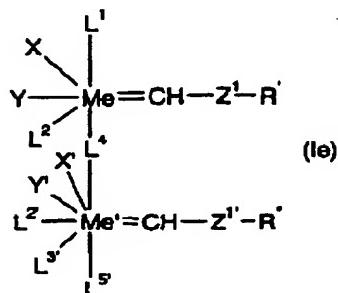
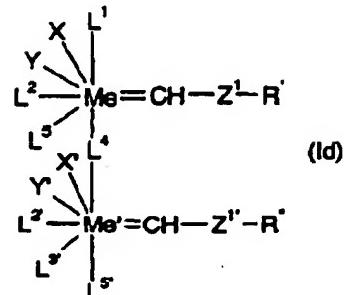
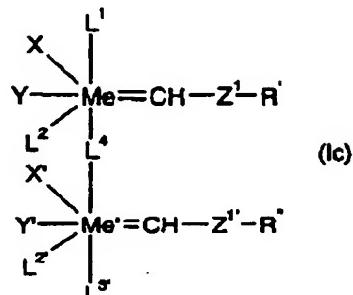
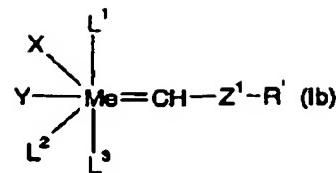
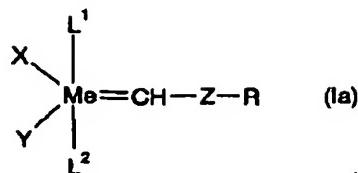
公知の触媒は五配位結合されており、基=CR'R"に加えて、中性e-ドナーリガンドとして金属原子に結合している、2個の同一の第三級ホスフィン基を含有する[WO93/20111; WO96/04289]。

本発明は、熱複分解重合のための更に改良された触媒を提供する目的に基づいている。

驚くべきことに、中心金属原子に結合している基=CR'R" (R'=水素及びR"=アリールチオ) を有する五配位結合ルテニウム及びオスミウム触媒並びに基=CR'R" (ここで、残基R'又はR"のうちの1個が、酸素、硫黄又は窒素型の非金属ヘテロ原子を介してカルベン基の炭素原子に結合している有機残基である) を有する六配位結合ルテニウム及びオスミウム触媒は、複分解反応(メタセシス反応)及びジエンの閉環のための優れた触媒であることが見出されている。中性及びアニオンリガンドを適切に選択することにより、例えば潜伏(latenacy)のような反応性に対して精密な制御を広範囲にわたって行うことが可能で

ある。

本発明は、式：



(式中、Me及びMe'は、互いに独立して、ルテニウム又はオスミウムであり；

X、X'、Y及びY'は、互いに独立して、アニオンリガンドあるいはX及びY並びにX'及びY'のそれぞれの場合で一緒になってビスアニオンリガンドであり；

L^1 、 L^2 、 $\text{L}^{2'}$ 、 L^3 、 $\text{L}^{3'}$ 、 L^5 及び $\text{L}^{5'}$ は、互いに独立して、単座中性 e^- ドナーリガンドであり；

L^4 は、二座又は L^1 、 L^2 、 $\text{L}^{2'}$ 、 L^3 、 $\text{L}^{3'}$ 、 L^5 及び $\text{L}^{5'}$ のリガンドのうち2個と一緒にになって、四座中性 e^- ドナーリガンドであり；

Zは硫黄又は式：



(式中、R'、R''は水素又は炭化水素残基である)の基であり;

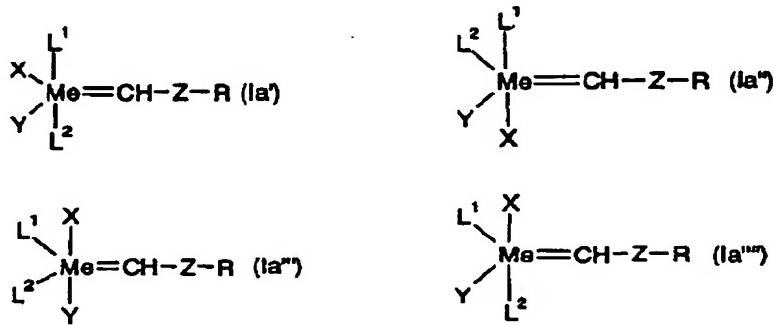
Z¹及びZ²は、互いに独立して、酸素、硫黄又は基A及びA'であり;

Rは、Zが硫黄の場合には非置換若しくは置換アリールであり、又はZが基A及びA'の場合には炭化水素残基であり;そして

R'及びR''は炭化水素残基である)

の化合物又はこの化合物の異性体を提供する。

本発明は同様に、例えば、中心原子の周囲のリガンドの異なる空間配置に由来する配位異性又は結合異性の型の異性の場合を全て含む、式Ia～Ieの化合物を提供し、そのうえ立体異性体をも提供する。式Iaの化合物には、下記の式:



(式中、Me、X、Y、L¹、L²、Z及びRは上記と同義である)の異性体構造が可能である。式Ib～Ieの化合物には、類似異性体構造が可能であり、それは本発明により同様に提供されている。本発明は同様に、特異リガンドのうちの1個又は側鎖におけるキラリティの中心の存在に由来する立体異性体化合物を提供する。これらの異性の場合は、光学的に純粋な鏡像異性体、ジアステレオマー及びラセミ体混合物を含む。

本発明の記載で使用されている用語及び定義は好ましくは下記の意味を有する

:

式Ia～Ieの化合物において、Me及びMe'は好ましくはルテニウムである。

アニオンリガンドX、X'、Y及びY'は、例えば水素化物イオン(H⁻)であるか或は無機又は有機酸、例としてはハロゲン化物、例えばF⁻、Cl⁻、Br⁻若しくはI⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻若しくはAsF₆⁻型のフルオロ錯体、酸素酸、アルコラート若しくはアセチリドのアニオン又はシクロペントジエンのアニオンから誘導される。

酸素酸のアニオンは、例えば硫酸塩、リン酸塩、過塩素酸塩、過臭素酸塩、過ヨウ素酸塩、アンチモン酸塩、ヒ酸塩、硝酸塩、炭酸塩、例えばギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、安息香酸塩、フェニル酢酸塩、モノー、ジー若しくはトリクロロー酢酸塩又は一フルオロ酢酸塩のようなC₁—C₈カルボン酸のアニオン、スルホン酸塩、例えばメチルスルホン酸塩、エチルスルホン酸塩、プロピルスルホン酸塩、ブチルスルホン酸塩、トリフルオロメチルスルホン酸塩(トリフラート)、非置換又はC₁—C₄アルキル、C₁—C₄アルコキシ若しくはハロー、特にフルオロー、クロロー若しくはプロモー置換フェニルスルホン酸塩又はベンジルスルホン酸塩、例えばトシラート、メシラート、プロシラート、p-メトキシ若しくはp-エトキシフェニルスルホン酸塩、ペンタフルオロフェニルスルホン酸塩又は2, 4, 6-トリイソプロピルスルホン酸塩であることができる。

このようなアニオンは、例えば酸素酸のアニオンであり、例としては、硫酸塩、リン酸塩、過塩素酸塩、過臭素酸塩、過ヨウ素酸塩、アンチモン酸塩、ヒ酸塩、硝酸塩又は炭酸塩、スルホン酸塩、例えばメチルスルホン酸塩、エチルスルホン酸塩、プロピルスルホン酸塩、ブチルスルホン酸塩、トリフルオロメチルスルホン酸塩(トリフラート)、非置換又はC₁—C₄アルキル、C₁—C₄アルコキシ若しくはハロー、特にフルオロー、クロロー若しくはプロモー置換フェニルスルホン酸塩又はベンジルスルホン酸塩、例えばトシラート、メシラート、プロシラート、p-メトキシ若しくはp-エトキシフェニルスルホン酸塩、ペンタフルオロフェニルスルホン酸塩又は2, 4, 6-トリイソプロピルスルホン酸塩、ホスホン酸塩、例えばメチルホスホン酸塩、エチルホスホン酸塩、プロピルホスホン酸塩、ブチルホスホン酸塩、フェニルホスホン酸塩、p-メチルフェニルホスホン酸塩又はベンジルホスホン酸塩、C₁—C₈カルボン酸から誘導されるカル

ポン酸塩、例えばギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、安息香酸塩、フェニル酢酸塩、モノー、ジー若しくはトリクロロ酢酸塩若しくはーフルオロ酢酸塩、その上、C₁—C₁₂、好ましくはC₁—C₆、特に好ましくはC₁—C₄アルコラートであり、特に分岐したものであり、例としては、式R_xR_yR_zC—O⁻（式中、R_xは、H又はC₁—C₁₀アルキルであり、R_yは、C₁—C₁₀アルキルであり、R_zは、C₁—C₁₀アルキル又はフェニルであり、R_x、R_y及びR_zの炭素原子の合計が、少なくとも2、好ましくは少なくとも3であり、10未満である）のものである。

他の適当なアニオンは、C₁—C₁₂、好ましくはC₁—C₆、特に好ましくはC₁—C₄アルコラートであり、特に分岐したものであり、例としては、式R_xR_yR_zC—O⁻（式中、R_xは、H又はC₁—C₁₀アルキルであり、R_yは、C₁—C₁₀アルキルであり、R_zは、C₁—C₁₀アルキル又はフェニルであり、R_x、R_y及びR_zの炭素原子の合計が、少なくとも2、好ましくは少なくとも3であり、10以下である）のものである。

他の適当なアニオンは、C₃—C₁₂、好ましくはC₅—C₁₄、特に好ましくはC₃—C₁₂アセチリドであり、式R_w—C≡C—（式中、R_wはC₁—C₁₆アルキル、好ましくはα一分岐鎖C₃—C₁₂アルキルである）のもの、例えば式R_xR_yR_zC—のものであるか、或は非置換又はモノー～トリーC₁—C₄アルキル若しくは—C₁—C₄アルコキシ置換フェニル又はベンジルである。例としてはi—プロピル、i—及びt—ブチル、フェニル、ベンジル、2—メチルフェニル、2, 6—ジメチルフェニル、2—i—プロピルフェニル、2—i—プロピル—6—メチルフェニル、2—t—ブチルフェニル、2, 6—t—ブチルフェニル及び2—メチル—6—t—ブチルフェニルアセチリドがある。

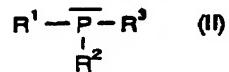
更なるアニオンリガンドは、C₁—C₁₂アルキルのような負の電荷を有する有機残基であり、例えばメチル又は、例えばベンジルであるアラルキルである。

特に好ましいアニオンリガンドは、H⁻、F⁻、Cl⁻、Br⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、AsF₆⁻、CF₃SO₃⁻、C₆H₅—SO₃⁻、4—メチル—C₆H₄—

SO_3^- 、3-, 5-ジメチル- $\text{C}_6\text{H}_3-\text{SO}_3^-$ 、2-, 4-, 6-トリメチル- $\text{C}_6\text{H}_2-\text{SO}_3^-$ 及び4- $\text{CF}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$ そのうえシクロペンタジエニル (C_5p^-) である。 Cl^- が特に好ましい。

ビスアニオンリガンドX、X'、Y及びY'の例は、カテコール、N、N'-ジメチル-1,2-ベンゼンジアミン、2-(メチルアミノ)フェノール、3-(メチルアミノ)-2-ブタノール及びN,N'-ビス(1,1-ジメチルエチル)-1,2-エタンジアミンのような、ジオール、ジアミン及びヒドロキシアミンのビスアニオンである。

式(Ia)～(Ie)の化合物において、基 L^1 、 L^2 、 $L^{2'}$ 、 L^3 、 $L^{3'}$ 、 L^5 及び $L^{5'}$ の1～2個の中性リガンドは、炭素原子3～約40個、好ましくは3～30個、特に好ましくは3～18個を有する第三級一置換ホスフィンである。第三級一置換ホスフィンは、好ましくは式：



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、互いに独立して、 C_1-C_{20} アルキル、 C_3-C_{12} シクロアルキル、 C_2-C_{11} ヘテロシクロアルキル、 C_5-C_{12} アリール、 C_1-C_{12} ヘテロアリール又は C_6-C_{14} アラルキルであり、ここで、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びアラルキルは、非置換又は C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 アルコキシ、 C_1-C_6 ハロアルキル、 C_5-C_{12} アリール、 $-\text{NO}_2$ 、 SO_3^- 、アンモニウム及びハロゲンからなる群の1個以上の置換基により置換されており；残基 R^1 及び R^2 は一緒になって、非置換又は C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 ハロアルキル、 $-\text{NO}_2$ -若しくは C_1-C_6 アルコキシー置換テトラー若しくはペンタメチレンであり、1又は2個の1,2-フェニレン残基に縮合してもよく、 R^3 は上記と同義である)の化合物である。

アルキルの例は、メチル、エチル並びにプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル及びドデシルの異性体である。アリールー置換アルキルはベンジルである。アルコキシの例は、メトキシ

、エトキシ並びにプロポキシ及びブトキシの異性体である。

シクロアルキルの例としては、シクロブチル、シクロヘプチル、シクロオクチル、特にシクロペンチル及びシクロヘキシルがある。置換シクロアルキルの例は

メチルー、ジメチルー、トリメチルー、メトキシー、ジメトキシー、トリメトキシー、トリフルオロメチルー、ビストリフロオロメチルー及びトリスートリフルオロメチルー置換シクロペンチル及びシクロヘキシルである。

アリールの例は、フェニル及びナフチルである。アリールオキシの例は、フェノキシ及びナフチルオキシである。置換アリールの例は、メチルー、ジメチルー、トリメチルー、メトキシー、ジメトキシー、トリメトキシー、トリフルオロメチルー、ビストリフロオロメチルー又はトリスートリフルオロメチルー置換フェニルである。アラルキルの例は、ベンジルである。置換アラルキルの例は、メチルー、ジメチルー、トリメチルー、メトキシー、ジメトキシー、トリメトキシー、トリフルオロメチルー、ビストリフロオロメチルー又はトリスートリフルオロメチルー置換ベンジルである。

本発明の記述において、ヘテロシクロアルキルは1又は2個、ヘテロアリールは1～4個のヘテロ原子を包含し、ヘテロ原子は、窒素、硫黄及び酸素の群から選択される。ヘテロシクロアルキルの例としては、テトラヒドロフリル、ピロリジニル、ピペラジニル及びテトラヒドロチエニルがある。ヘテロアリールの例としては、フリル、チエニル、ピロリル、ピリジル及びピリミジニルがある。

式Ia～Ie（式中、 L^1 、 L^2 、 $L^{2'}$ 、 L^3 、 $L^{3'}$ 、 L^5 及び $L^{5'}$ の群からの1又は2個のリガンドは、式II（式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は同一の置換基であり、例えばC₁～C₆アルキル又はフェニルである）の第三級一置換ホスフィンである）の化合物が好ましい。更に、立体的に嵩高い残基 R^1 、 R^2 及び R^3 、例えば環状又は分岐しており、特に α 、 α -ジー分岐、極めて特に α -分岐アルキル基が特に好ましい。

好ましい化合物の他の群は、式Ia～Ie（式中、 L^1 、 L^2 、 $L^{2'}$ 、 L^3 、 L^5 、 L^5' 及び $L^{5'}$ の群からの1又は2個のリガンドは、互いに独立して、第三級一

置換ホスフィン (II) (式中、R¹、R²及びR³は、互いに独立して、C₁—C₁₂アルキル、C₃—C₈シクロアルキル、C₆—C₁₂アリール又はC₇—C₁₃アラルキルであり、ここで、アルキル、シクロアルキル、アリール及びアラルキルは、非置換又はC₁—C₈アルキル、C₁—C₆アルコキシ、C₁—C₆ハロアルキル、スルホ、トリメチルアミノ、トリエチルアミノ、アンモニウム及びトリフルオロメチルの群から選択された1個以上の置換基により置換されている)である)の化合物により形成されている。

この群内において、これらのホスフィン (II) (式中、R¹、R²及びR³は、互いに独立して、C₁—C₈アルキル、C₃—又はC₆シクロアルキル、C₆—C₁₀アリール又はC₇—C₁₂アラルキルであり、ここで、アルキル、シクロアルキル、アリール及びアラルキルは、非置換又はメチル、メトキシ、エチル、エトキシ及びトリフルオロメチルの群から選択された1～3個の置換基により置換されている)が特に好ましい。

ホスフィン (II) (式中、R¹、R²及びR³は、メチル、エチル、n—若しくはi—プロピル、n—、i—、s—若しくはt—ブチル、1—、2—若しくは3—ペンチル、1—、2—、3—若しくは4—ヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、ナフチル又はベンジルである)が特に好ましい。

化合物 (II) (式中、R¹、R²及びR³は、メチル、エチル、n—若しくはi—プロピル、n—、i—、s—若しくはt—ブチル、1—、2—若しくは3—ペンチル、1—、2—、3—若しくは4—ヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、ナフチル又はベンジルであり、例えば(i—C₃H₇)₃P、(C₅H₉)₃P及び(C₆H₁₁)₃Pである)が特に好ましい。

式 (I a)～(I b) の化合物において、L¹、L²、L^{2'}、L³、L^{3'}、L⁵及びL^{5'}の群からのリガンドには、電子供与体特性を有する单座中性e⁻ドナーリガンドがあり、この群からの2個のリガンドが一緒になって二座中性e⁻ドナーリガンドであり、L⁴の群からの中性リガンドは、二座又はL¹、L²、L^{2'}、L³、L⁵及びL⁶の群からの2個のリガンドと一緒にになって、四座中性e⁻ドナーリガンドである。このようなりガンドは、フラン、チオフェン、ピロール、ピリ

ジン、ビス-ピリジン、ピコリルイミン、 α -ピラン、 γ -チオピラン、フェナントロリン、ピリミジン、ビス-ピリミジン、ピラジン、インドール、クマロン、チオナフテン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ビス-チアゾール、イソキサゾール、イソチアゾール、キノリン、ビス-キノリン、イソキノリン、ビス-イソキノリン、アクリジン、クロメン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、トリアジン、チアントレン、プリン、ビス-イミダゾール及びビス-オキサゾールからなる群からの非置換又は置換ヘテロアレンである。

これらの基の置換基の例は、OH、ハロ、-C(=O)-OR_{s1}、-O-C(=O)R_{s4}、C(=O)R_{s2}、ニトロ、NH₂、シアノ、-SO₃M_y、-O-SO₃M_y、-N(R₂₀)-SO₃M_y、-N=N-R_{s2}、C₁-C₁₂アルキル、C₂-C₁₂アルケニル、C₁-C₁₂アルコキシ、C₃-C₁₂シクロアルキル、C₃-C₁₂シクロアルケニル、C₂-C₁₃ヘテロシクロアルキル、C₂-C₁₃ヘテロシクロアルケニル、C₃-C₁₂アリール、C₃-C₁₂アリールオキシ、C₆-C₁₄アラルキル、C₆-C₁₄アラルコキシ、C₆-C₁₄アラルケニル、C₁-C₉ヘテロアリール、C₂-C₉ヘテロアリールオキシ、C₂-C₁₂ヘテロアラルキル、C₃-C₁₂ヘテロアラルケニル、モノアミノ、ジアミノ、スルホニル、スルホアミド、カルバミド、カルバマート、スルホンヒドラジド、カルボヒドラジト、カルボヒドロキサム酸及びアミノカルボニルアミドであり、ここで、M_y、R_{s1}、R_{s2}、R_{s4}及びR₂₀は、C₁-C₁₂アルキル、C₂-C₁₂アルケニル、C₃-C₁₂シクロアルキル、C₃-C₁₂シクロアルケニル、C₂-C₁₃ヘテロシクロアルキル、C₂-C₁₃ヘテロシクロアルケニル、C₃-C₁₂アリール、C₃-C₁₄アラルキル、C₆-C₁₄アラルケニル、C₁-C₉ヘテロアリール、C₂-C₁₂ヘテロアラルキル又はC₃-C₁₂ヘテロアラルケニルであり、R_{s1}、R_{s2}、R_{s4}及びR₂₀は、そうでなければ、水素であり、ここで、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルケニル、アリール、アラルキル、アラルケニル、ヘテロアリール、ヘテロアラルキル又はヘテロアラルケニルは

、非置換又は特定された置換基の1個により置換されており； γ は1であり、Mは一価金属であるか、又は γ は1/2であり、Mは二価金属カチオンである。

本発明の記載の記述において、用語「金属」及び「カチオン」は、アルカリ金属、例えばLi、Na又はKであり、アルカリ土類金属、例えばMg、Ca若しくはSr、又はMn、Fe、Zn若しくはAgであり、対応するカチオンを意味する。リチウム、ナトリウム及びカリウムカチオンの塩が好ましい。

モノアミノ、ジアミノ、カルバミド、カルバマート、カルボヒドラジド、スルホンアミド、スルホヒドラジド及びアミノカルボニルアミドは、好ましくはR₈C(=O)(NH)_pN(R₉)_q、-C(=O)(NH)_pNR₈R₉、R₈O-C(=O)(NH)_pN(R₉)_q、R₈R₄₀N-C(=O)(NH)_pN(R₉)_q、-OC(=O)(NH)_pNR₈R₉、-N(R₄₀)-C(=O)(NH)_pNR₈R₉、R₈S(O)₂(NH)_pN(R₉)_q；-S(O)₂(NH)_pNR₈R₉；R₈R₄₀NS(O)₂N(R₉)_q又は-NR₄₀S(O)₂NR₈R₉の基に対応し、ここで、R₈、R₉及びR₄₀は、互いに独立して、水素であるか、又はOH、C₁-C₁₂アルキル、C₂-C₁₂アルケニル、C₃-C₁₂シクロアルキル、C₃-C₁₂シクロアルケニル、C₂-C₁₃ヘテロシクロアルキル、C₂-C₁₃ヘテロシクロアルケニル、C₅-C₁₂アリール、C₁-C₉ヘテロアリール、C₆-C₁₄アラルキル、C₂-C₆アルケニレン及びC₅-C₁₂アリールと共にC₇-C₁₄アラルケニル、C₆-C₁₅ヘテロアラルキル、C₅-C₁₄ヘテロアラルケニル並びにジ-C₆-C₁₀アリール-C₁-C₆アルキルの群からの置換基であり、R₈、R₉、Nの基において、置換基R₈及びR₉は、互いに独立して、水素であるか、又は、OH、SO₃M_y、OSO₃M_y、C₁-C₁₂アルキル、C₃-C₁₂シクロアルキル、C₂-C₁₁ヘテロシクロアルキル、C₅-C₁₀アリール、C₅-C₉ヘテロアリール、C₇-C₁₁アラルキル、C₆-C₁₀ヘテロアラルキル、C₂-C₆アルケニレン及びC₆-C₁₀アリールと共にC₈-C₁₆アラルケニル、並びにジ-C₆-C₁₀アリール-C₁-C₆アルキルの群からの置換基であり、それらは、非置換又はOH、ハロ、-C(=O)-OR_{s1}、-O-C(=O)R_{s4}、-C(=O)OR_{s2}、ニトロ、NH₂、シアノ、-SO₃M_y、-O-SO₃M_y、-N(R₂₀)-SO₃M_y、-N=N-R_{s2}、C₁-C₁₂アルキル、

C_2-C_{12} アルケニル、 C_1-C_{12} アルコキシ、 C_3-C_{12} シクロアルキル、 C_3-C_{12} シクロアルケニル、 C_2-C_{13} ヘテロシクロアルキル、 C_2-C_{13} ヘテロシクロアルケニル、 C_5-C_{12} アリール、 C_5-C_{12} アリールオキシ、 C_6-C_{14} アラルキル、 C_6-C_{14} アラルコキシ、 C_7-C_{14} アラルケニル、 C_1-C_9 ヘテロアリール、 C_2-C_9 ヘテロアリールオキシ、 C_2-C_{12} ヘテロアラルキル、 C_3-C_{12} ヘテロアラルケニル、モノアミノ、ジアミノ、スルホニル、スルホンアミド、カル

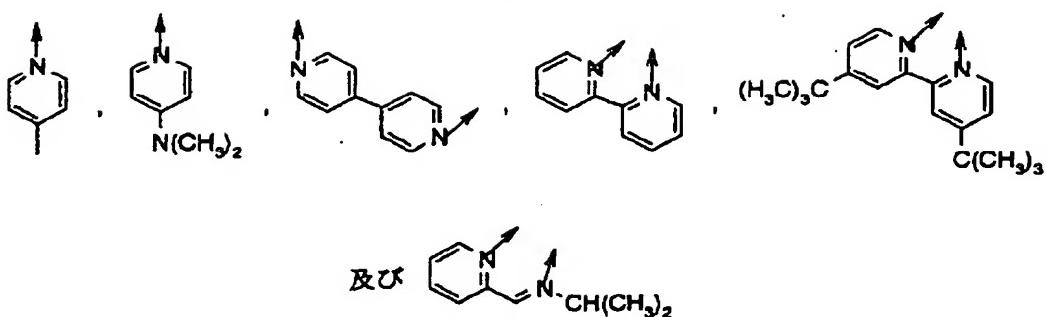
バミド、カルバマート、スルホヒドラジド、カルボヒドラジト、カルボヒドラミン酸残基及びアミノカルボニルアミド残基の群からの1個以上の置換基により置換されており、ここで、 M_y 、 R_{s1} 、 R_{s2} 、 R_{s4} 及び R_{20} は、 C_1-C_{12} アルキル、 C_2-C_{12} アルケニル、 C_3-C_{12} シクロアルキル、 C_3-C_{12} シクロアルケニル、 C_2-C_{13} ヘテロシクロアルキル、 C_2-C_{11} ヘテロシクロアルケニル、 C_6-C_{12} アリール、 C_6-C_{13} アラルキル、 C_6-C_{13} アラルケニル、 C_1-C_9 ヘテロアリール、 C_2-C_{12} ヘテロアラルキル又は C_3-C_{12} ヘテロアラルケニルであり、 R_{s1} 、 R_{s2} 、 R_{s4} 及び R_{20} は、そうでなければ、水素であり、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルケニル、アリール、アラルキル、アラルケニル、ヘテロアリール、ヘテロアラルキル又はヘテロアラルケニルは、次には、非置換又は特定された置換基の1個により置換されており； y は1であり、Mは一価金属であるか、又は y は1/2であり、Mは二価金属であり、 R_s 及び R_s 若しくは R_s 及び R_s 若しくは R_s 及び R_{40} は、 $-NR_sR_s$ 若しくは $-NR_sR_s$ 若しくは $R_sR_{40}N-$ の場合には、一緒になってテトラメチレン、ペシタメチレン、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-$ 又は $-(CH_2)_2-NR_s-(CH_2)_2-$ であり、 R_s は、水素、 C_1-C_6 アルキル、 C_6-C_{13} アラルキル、 $-C(=O)R_{s2}$ 又はスルホニルである。

スルホニル置換基は、例えば式 $R_{10}-SO_2-$ (式中、 R_{10} は、 C_1-C_{12} アルキル、 C_3-C_{12} シクロアルキル、 C_2-C_{11} ヘテロシクロアルキル、 C_5-C_{12} アリール、 C_1-C_9 ヘテロアリール、 C_6-C_{13} アラルキル又は C_2-C_{13} ヘテロ

アラルキルである)に対応し、それは、非置換又はO H、ハロ、-C (=O)-OR_{s1}、-O-C (=O)R_{s4}、C (=O)R_{s2}、ニトロ、NH₂、シアノ、-SO₃M_y、-O-SO₃M_y、-N(R₂₀)-SO₃M_y、-N=N-R_{s2}、C₁-C₁₂アルキル、C₂-C₁₂アルケニル、C₁-C₁₂アルコキシ、C₃-C₁₂シクロアルキル、C₃-C₁₂シクロアルケニル、C₂-C₁₃ヘテロシクロアルキル、C₂-C₁₃ヘテロシクロアルケニル、C₅-C₁₂アリール、C₅-C₁₂アリールオキシ、C₆-C₁₃アラルキル、C₆-C₁₃アラルキルオキシ、C₆-C₁₃アラルケニル、C₁-C₉ヘテロアリール、C₂-C₉ヘテロアリールオキシ、C₂-

C₁₂ヘテロアラルキル、C₃-C₁₂ヘテロアラルケニル、モノアミノ、ジアミノ、スルホニル、スルホアミド、カルバミド、カルバマート、スルホヒドラジド、カルボヒドラジト、カルボヒドロキサム酸残基及びアミノカルボニルアミド残基の群からの1個以上の置換基により置換されており、ここで、M_y、R_{s1}、R_{s2}、R_{s4}及びR₂₀は、C₁-C₁₂アルキル、C₂-C₁₂アルケニル、C₃-C₁₂シクロアルキル、C₃-C₁₂シクロアルケニル、C₂-C₁₃ヘテロシクロアルキル、C₂-C₁₃ヘテロシクロアルケニル、C₅-C₁₂アリール、C₆-C₁₃アラルキル、C₆-C₁₃アラルケニル、C₁-C₉ヘテロアリール、C₂-C₁₂ヘテロアラルキル又はC₃-C₁₂ヘテロアラルケニルであり、R_{s1}、R_{s2}、R_{s4}及びR₂₀は、そうでなければ、水素であり、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルケニル、アリール、アラルキル、アラルケニル、ヘテロアリール、ヘテロアラルキル又はヘテロアラルケニルは、次には、非置換又は特定された置換基の1個により置換されており;、yは1であり、Mは一価金属であるか、又はyは1/2であり、Mは二価金属カチオンである。

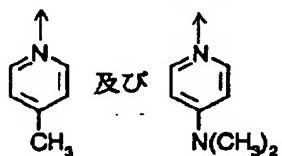
好みしい単座及び二座e⁻ドナーリガンドは、例えば：



の群のヘテロアレンから誘導される。

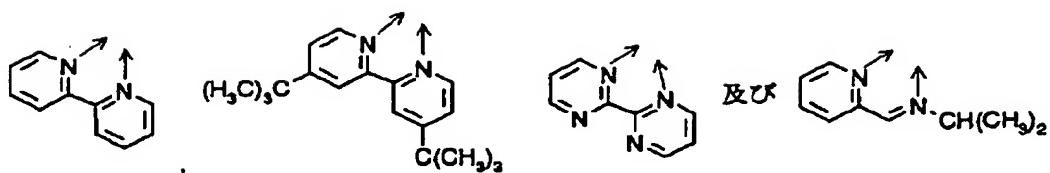
好ましい群は、式 I a～I e (式中、 L^1 、 L^2 、 $L^{2'}$ 、 L^3 、 $L^{3'}$ 、 L^5 及び $L^{5'}$ の群からの1又は2個のリガンドが、それぞれの場合で、互いに独立して、非置換又は C_1-C_{12} アルキル、 C_2-C_{11} ヘテロシクロアルキル、 C_3-C_9 ヘテロアリール、モノアミノ、ジアミノ及び $-C(=O)H$ の群からの1個以上の置換基により置換されている单座ピリジンである) の化合物で形成される。

そのようなリガンドの例は：



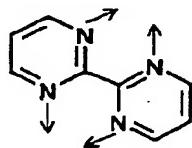
である。

他の好ましい群の化合物は、式 I a～I e (式中、 L^1 、 L^2 、 $L^{2'}$ 、 L^3 、 L^3' 、 L^5 及び $L^{5'}$ のリガンドのうちの2個が一緒になって、二座ビスピリジン、フェナントロリニル、ビスチアゾリル、ビスピリミジン又はピコリルイミンであり、それらは、非置換又は C_1-C_{12} アルキル、 C_6-C_{10} アリール及びシアノの群からの1個以上の置換基により置換されており、ここで、置換基アルキル及びアリールは、次には、非置換又は C_1-C_{12} アルキル、ニトロ、モノアミノ、ジアミノ及びニトロ-又は第二級アミノ-置換 $-N=N-C_6-C_{10}$ アリールの群からの1個以上の置換基により置換されている) の化合物により形成される。そのようなリガンドの例は：



である。

他の好ましい群の化合物は、式 I a～I e (式中、 L^4 は二座ビピリジン又は L^1 、 L^2 、 $L^{2'}$ 、 $L^{3'}$ 、 L^5 及び $L^{5'}$ のリガンドのうちの 2 個と一緒になって、四座ビピリミジンであり、それらは、非置換又は C_1-C_{12} アルキル、 C_2-C_{11} ヘテロシクロアルキル、 C_3-C_9 ヘテロアリール、モノアミノ、ジアミノ及び $-C(=O)H$ の群からの 1 個以上の置換基により置換されている) の化合物により形成される。この型の四座リガンドの 1 つの例は



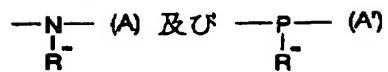
である。

更なる好ましい群の化合物は、式 I a～I e (式中、 L^1 、 L^2 、 $L^{2'}$ 、 $L^{3'}$ 、 L^5 及び $L^{5'}$ のリガンドのうちの 2 個が一緒になって、又は L^4 は、非置換又は C_1-C_{12} アルキル、 C_2-C_{11} ヘテロシクロアルキル、 C_3-C_9 ヘテロアリール、モノアミノ、ジアミノ及び $-C(=O)H$ の群からの 1 個以上の置換基により置換されている二座ピリジンである) の化合物により形成される。この型のリガンドの 1 つの例は



である。

式 I a の化合物において、Z は硫黄又は基



(式中、R'、'、' は水素又は炭化水素残基である) である。R'、'、' での用語「炭化水素残基」は、化合物 (II) において R¹、R² 及び R³ で前述した定義、特に同様に述べられた更なる置換基を有する本明細書で特定した脂肪族、脂環式若しくは脂環式-脂肪族残基、炭環式アリール残基又はアリール-脂肪族残基を包含し、また、本明細書で特定された更なる置換基を有する L¹、L²、L^{2'}、L³、L^{3'}、L⁵ 及び L^{5'} の群のリガンドで定義された複素環基を包含する。但し、Z は A 又は A' の定義を有し、R は R'、'、' で特定された定義を有する炭化水素残基である。

式 I a の化合物における Z が硫黄の場合、R はアリールであり、例えば非置換フェニル又は C₁-C₆ アルキル、C₁-C₆ アルコキシ、カルボキシル、C₁-C₆ アルコキシカルボニル、C₁-C₆ ハロアルキル、ニトロ、スルホ、アンモニウム及びハロからなる群からの 1 個以上の置換基により置換されているフェニルである。

式 I a の化合物において、Z はまた基 A 及び A' であることができ、ここで R'、'、' は好ましくは水素、C₁-C₂₀ アルキル、C₃-C₈ シクロアルキル、C₃-C₇ ヘテロシクロアルキル、C₅-C₁₂ アリール又は C₁-C₉ ヘテロアリールであり、ここで、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール及びヘテロアリールは非置換又は C₁-C₆ アルキル、C₁-C₆ ハロアルキル、C₁-C₆ アルコキシ、カルボキシル、C₁-C₆ アルコキシカルボニル、C₅-C₁₂ アリール、C₅-C₁₂ アリールオキシ、-NO₂ 及びハロの群からの 1 個以上の置換基により置換されている。この場合の R は、R'、'、' で特定された定義を有する炭化水素残基である。

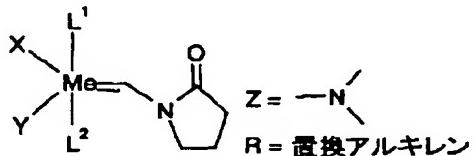
式 I b ~ I e の化合物において、Z¹ 及び Z^{1'} は、互いに独立して、酸素、硫黄又は特定された定義を有する基 A 及び A' である。

式 I b ~ I e の化合物における Z¹ 及び Z^{1'} がこれらの定義を有する場合、R

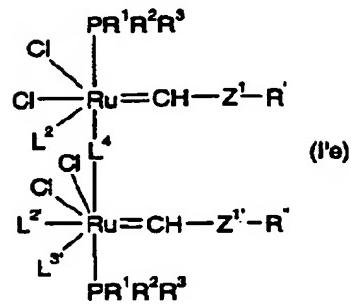
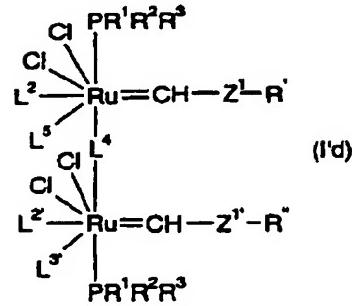
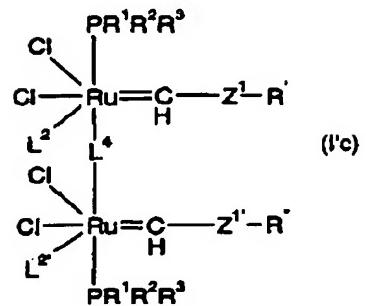
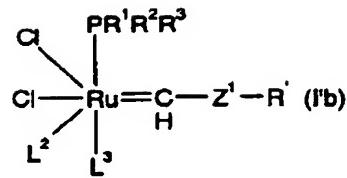
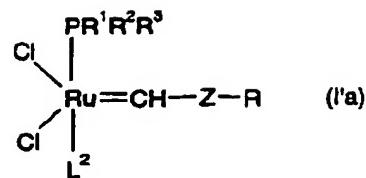
’ 及び R’’’ は、 A 及び A’ での R’’’ で特定された定義を有する炭化水素残基であり、特に本明細書で特定した更なる置換基を有する本明細書で特定した脂肪族、脂環式若しくは脂環式-脂肪族残基、炭環式アリール残基又はアリール-脂肪族残基である。式 I c、 I d 及び I e の二量体化合物において、 R’ 及び R” はまた、例えば C₂-C₁₀ アルキレン基を介して互いに架橋することができる、次には、官能基、例えばハロ、ヒドロキシ、アルコキシ等により置換されることができる。

式 I b ~ I e 3 の化合物において、 R’ 及び R” は、好ましくは C₁-C₂₀ アルキル、 C₃-C₈ シクロアルキル、 C₃-C₇ ヘテロシクロアルキル、 C₅-C₁₂ アリール又は C₁-C₉ ヘテロアリールであり、ここで、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール及びヘテロアリールは、非置換又は C₁-C₆ アルキル、 C₁-C₆ ハロアルキル、 C₁-C₆ アルコキシ、カルボキシル、 C₁-C₆ アルコキシカルボニル、 C₅-C₁₂ アリール、 C₅-C₁₂ アリールオキシ、-NO₂ 及びハロの群からの 1 個以上の置換基により置換されている。式 I b ~ I e の化合物における Z’ 及び Z’’ が基 A 及び A’ の場合、 R’’’ は R’ 及び R” で特定された好ましい定義を有する。

更に、式 I a ~ I e の化合物における Z、 Z’ 又は Z’’ が基 A 及び A’ の定義を有する場合、基 Z のリン又は好ましくは窒素を含む置換基 R’’’ 及び R 又は R’ 及び R” は、互いに結合して、不飽和、部分飽和又は完全飽和であり、更なる置換基、例えばアルキル、アルコキシ、ハロ、ヒドロキシ若しくはオキソを担持することができる複素環を形成することができる。この場合は下記の例により説明されている：



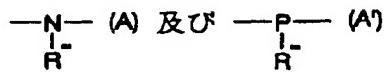
本発明は好ましくは式：



(式中、 L^2 、 $L^{2'}$ 、 L^3 、 $L^{3'}$ 及び L^5 は、互いに独立して、单座中性 e^- ドナーリガンドであり； L^4 は、二座又は L^2 、 $L^{2'}$ 、 L^3 、及び L^5 のリガンドのうち2個と一緒にになって、四座中性 e^- ドナーリガンドであり； R^1 、 R^2 及び R^3 は、互いに独立して、 C_1-C_{20} アルキル、 C_3-C_{12} シクロアルキル、 C_2-C_{11} ヘテロシクロアルキル、 C_5-C_{12} アリール、 C_1-C_9 ヘテロアリール又は C_6-C_{13} アラルキルであり、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びアラルキルは、非置換又は、 C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 アルコキシ、カルボキシル、 C_1-C_6 アルコキシカルボニル、 C_1-C_6 ハロアルキル、 C_5-C_{12} アリール、 C_5-C_{12} アリールオキシ、 $-NO_2$ 、スルホ、アンモニウム及びハロからなる群の1個以上の置換基により置換されており；残基 R^1 及び R^2 は、一緒にになって非置換又は C_1-C_6 アルキ

ル、 C_1-C_6 ハロアルキル、 $-NO_2$ —若しくは C_1-C_6 アルコキシ—置換テト

ラ若しくはペントメチレン或は非置換又は1～2個の1, 2-フェニレンに縮合されたC₁-C₆アルキル、C₁-C₆ハロアルキル、-NO₂若しくはC₁-C₆アルコキシ-置換テトラ若しくはペントメチレンであり、R³は同義であり；Zは硫黄又は式：



(式中、R'、'、'は水素又は基C₁-C₂₀アルキル、C₃-C₈シクロアルキル、C₃-C₈ヘテロシクロアルキル、C₃-C₁₂アリール、C₁-C₉ヘテロアリール若しくはC₆-C₁₃アラルキルの炭化水素残基であり、ここで、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール及びヘテロアリールは、非置換又はC₁-C₆アルキル、C₁-C₆ハロアルキル、C₁-C₆アルコキシ、カルボキシル、C₁-C₆アルコキシカルボニル、C₃-C₁₂アリール、C₃-C₁₂アリールオキシ、-NO₂若しくはハロにより置換されている)の基であり；

Z¹及びZ^{1'}は、互いに独立して、酸素、硫黄又はR'、'で特定された定義の基A及びA'であり；

Rは、Zが硫黄の場合には非置換若しくは置換アリールであり、又はZが基A及びA'の定義を有する場合にはR'、'で特定された定義を有する炭化水素残基であり；そして

R'及びR"は、R'、'で特定された定義を有する炭化水素残基である)の化合物又はこの化合物の異性体を提供する。

本発明は好ましくは、式I'a～I'e(式中、L²、L^{2'}、L³及びL^{3'}が、互いに独立して、非置換又はC₁-C₁₂アルキル、C₃-C₁₁ヘテロシクロアルキル、C₁-C₉ヘテロアリール、モノアミノ、ジアミノ及び-C(=O)Hの群からの1個以上の置換基により置換されているピリジンであり；或はL²、L^{2'}、L³及びL^{3'}の2個のリガンドが一緒になって、非置換又はC₁-C₁₂アルキル、C₆-C₁₀アリール及びシアノの群からの1個以上の置換基により置換されている、ビス-ピリジン、フェナントロリン、ビス-チアゾール、ビス-ピリミジン、ビス-キノリン又はピコリルイミンであり、ここで、置換基アルキル

及びアリールは、非置換又はC₁—C₁₂アルキル、ニトロ、モノアミノ、ジアミノ及びニトロ若しくはジアミノ—置換—N=N—C₆—C₁₀アリールの群からの1個以上の置換基により置換されており；L⁴がビス—ピリジン又はビス—ピリミジンであり；

R¹、R²及びR³が、イソプロピル、sec—ブチル、シクロペンチル又はシクロヘキシルであり；

Zが硫黄又は基A及びA'（ここで、R'、'、'は、水素、C₁—C₄アルキル、フェニル又はC₁—C₄アルキル—置換フェニルである）であり；

Z¹及びZ^{1'}が、互いに独立して、酸素、硫黄又はR'、'、'で特定された定義の基A及びA'であり；

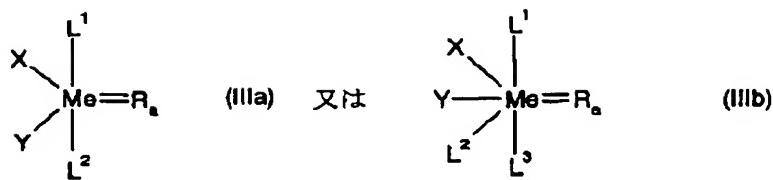
Rが、Zが硫黄の場合にはフェニルであり、又はZが基A及びA'の定義を有する場合にはC₁—C₄アルキル、フェニル若しくはC₁—C₄アルキル—置換フェニルであり；そして

R'及びR"が、C₁—C₄アルキル、フェニル又はC₁—C₄アルキル—置換フェニルである）の選択された化合物の群又はこれらの化合物の異性体を提供する。

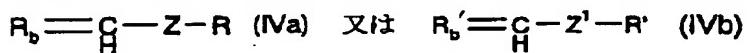
本発明は同様に好ましくは式Ia～Ie（式中、Z及び／又はZ¹若しくはZ^{1'}は、基A及びA'の定義を有し、置換基R'、'、'及びR及／又はR'及びR"は、Z及び／又はZ¹若しくはZ^{1'}の群からの窒素を含み、互いに結合して、不飽和、部分飽和又は完全飽和であり、更なる置換基、例えばアルキル、アルコキシ、ハロ、ヒドロキシル若しくはオキソを担持できる複素環を形成する）の特定された化合物を提供する。

本発明は同様に好ましくは実施例において特定された化合物、例えばジクロロビス〔トリシクロヘキシルホスフィノ〕フェニルチオメチノルテニウム又はジクロロビス〔トリシクロヘキシルホスフィノ〕—1—(2—オキソピロリジノ)メチノルテニウム及びそれらの化合物の異性体を提供する。

本発明は同様に請求項1記載の式Ia～Ieの化合物の調製方法を提供し、それは、式：



(式中、 R_a は、基質の除き得る脱離基であり、 X 、 Y 、 L^1 、 L^2 及び L^3 は、式Ia及びIbと同義である)の化合物のリガンド L^2 又は L^3 を、式：



(式中、 R_b は、リガンドの除き得る脱離基であり、 Z 、 Z' 、 R 及び R' は、式Ia及びIbと同義である)のビニルエーテル、ビニルチオエーテル、ビニルアミン又はビニルホスフィンにより交換し、所望ならば、式Ic、Id及びIeの二量体化合物の調製のために、リガンド L^2 又は L^3 を、二座又は四座リガンド L' と交換するか及び/又は式Ia～Ieで得られる化合物の基 X 、 X' 、 Y 及び Y' 並びに L^1 、 L^2 、 L^2' 、 L^3 、 L^3' 、 L^4 及び L^5 を置換することを含む。

本発明の方法は、式IIIa及びIIIbの化合物を溶媒に溶解し、次に所望のビニルエーテル、ビニルチオエーテル、ビニルアミン又はビニルホスフィン(IVa)若しくは(IVb)を加えて有利に行う。化合物(IIIa)及び(IIIb)の化合物(IVa)及び(IVb)に対する質量比は、一般的に1:1～1:100の範囲内であり、1:1～1:5の範囲の比率が好ましい。反応は、-80℃～150℃、好ましくは0℃～100℃、特に好ましくは室温～50℃の温度の範囲内で行われる。

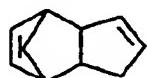
本発明は同様に、

(α) ジシクロペンタジエン若しくは他の歪められた(strained)シクロオレフィン又はジシクロペンタジエンと他の歪められたシクロオレフィンとの混合物、及び

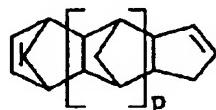
(β) 式Ia～Ie(式中、 M_e 及び M_e' は、互いに独立して、ルテニウム又はオスミウムであり、 X 、 X' 、 Y 、 Y' 、 L^1 、 L^2 、 L^2' 、 L^3 、 L^3' 、 L^4 、 L^5 及び L^5' 並びに Z 、 Z^1 、 Z^1' 、 R 、 R' 及び R'' は同義である)の

化合物の少なくとも1個の触媒量並びにこれらの化合物の異性体、そして所望ならば、更にポリマーのための添加剤を含む組成物を提供する。

ジシクロペントジエンはシクロペントジエンの二量体であり、それは公知であって、市販されており、式：



を有する。更なるシクロペントジエンと一緒にになって、ジシクロペントジエンはいわゆるディールスーアルダー付加物を形成し、したがって、同様に使用できるオリゴマーを形成することが知られている。本発明によると、組成物は純粋なジシクロペントジエン、ジシクロペントジエンのオリゴマー又はその混合物を含んでもよい。オリゴマーは、式：



(式中、pは1～100、好ましくは1～50、特に好ましくは1～20、特別に好ましくは1～10である) のものである。

歪められたシクロオレフィンとして知られているシクロオレフィンは、本発明の組成物においてコモノマーとして存在してよく、公知である。

環状オレフィンは、単環若しくは多環、縮合及び/又は架橋環系であることができ、それは、例えば2～4個の環を有し、非置換又は置換されており、例えば1個以上の環にO、S、N若しくはSiのようなヘテロ原子を含有し及び/又はo-フェニレン、o-ナフチレン、o-ピリジニレン若しくはo-ピリミジニレンのような縮合芳香族又は複素芳香族環を含有できる。個々の環式環は、3～16、好ましくは3～12、特に好ましくは3～8環員を含む。環状オレフィンは、更なる非芳香族性二重結合、好ましくは2～4個のそのような追加の二重結合を環の大きさに依存して含有してよい。関連する環置換基は不活性のものであり、換言すると、ルテニウム及びオスミウム化合物の化学安定性を阻害しないものである。シクロオレフィンは歪められた環又は環系である。

環状オレフィンが1個以上の二重結合、例えば2～4個の二重結合を含有する場合は、反応条件、選択したモノマー及び触媒の量に依存して、架橋ポリマーを形成することも可能である。

縮合脂環式環は、好ましくは3～8、より好ましくは4～7、特に好ましくは5～6個の環炭素原子を含有する。

組成物に存在し、本発明の触媒の助けにより重合されてもよい環状オレフィンは公知であり、例えばWO96/20235に記載されている。

コモノマー性シクロオレフィンは、組成物に存在するモノマーに対して、0・01～99重量%、好ましくは0・1～95重量%、特に好ましくは1～90重量%、特別に好ましくは5～80重量%の量で存在できる。コモノマーとして例えば20～60重量%の量のノルボルネンが特に極めて好ましい。

組成物に存在し、本発明の触媒の助けにより閉環できるジエンは、例えばMillerら[Miller, S.J., Blackwell, H.E., Grubbs, R.H., J. Am. Chem. Soc. 118: 9606-9614(1996)]又はGrubbsら[Grubbs, R.H., Miller, S.J., Fu, G.C., Acc. Chem. Res. 28:446-452(1995)]に記載されている。

本発明の触媒はまた、McGrath及びGrubbs[McGrath, D.V., Grubbs, R.H., Org. Anometallics 13:224(1994)]に既に記載されているルテニウム触媒のように、不飽和ポリマーを分解するため又は二重結合を異性化するために使用できる。

本発明の組成物は不活性溶媒を含むことができる。1つの特異な利点は、液体モノマーの場合に、複分解(メタセシス)重合を溶媒を使用せずに行うことができる。更なる利点は、重合を水、極性及びプロトン性溶媒又は水／溶媒混合物中でも行うことである。このような場合、本発明では界面活性剤を使用することが有利である。

適切な不活性溶媒の例は、プロトン性極性及び非プロトン性溶媒であり、単独で又は少なくとも2種の溶媒の混合物で使用できる。例は、エーテル類(ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチル又はジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチル又はジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル)、ハロゲン化炭化水素類等である。

D C P D を含む本発明の組成物は、酸素及び水分に対して不感受性であり、不活性ガスなしで保存及び反応ができる。

本発明の記述において、触媒量は、モノマーの量に対して好ましくは0.001～20モル%、特に好ましくは0.01～15モル%、特に極めて好ましくは0.01～10モル%を意味する。高熱触媒活性に基づき、0.001～2モル%の量が特に極めて好ましい。

重合に使用される本発明の組成物は、使用される触媒が特に高安定性なものであるため、重合の前に直接調製できるか、又は予め配合された混合物として使用できる。混合物は、即使用可能な配合物として重合の前に長期間保存してもよく、それは、大規模な工業的使用に有利である。

本発明の組成物は、ポリマーに適切な添加剤を含むことができ、その添加剤は、好ましくは化学的及び物理的性質を改善するために配合助剤として使用される。助剤は、重合に悪影響を与えることなく驚くほど高い比率で存在することができ、例えば組成物に対して70重量%以下、好ましくは1～70重量%、より好ましくは5～60重量%、特に好ましくは10～50重量%、特別に好ましくは10～40重量%の量である。このような助剤は、数多く開示されており、下記の助剤のリストで例として示されている：

1. 酸化防止剤

1. 1. アルキル化モノフェノール類、例えば2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-ブチル-4, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-n-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-イソブチルフェノール、2, 6-ジシクロペンチル-4-メチルフェノール、2-(α -メチルシクロヘキシル)-4, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジオクタデシル-4-メチルフェノール、2, 4, 6-トリシクロヘキシルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシメチルフェノール、直鎖又は側鎖一分岐ノニルフェノール類、例えば2, 6-ジノニル-4-メチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-(1'-メチルウンデカ-1'-イル)フェノール、2, 4-ジメチル-6-(1'-メチルヘプタデカ-1'-イル)フェノール、2, 4-ジメチル-6-(1'

-メチ

ルトリデカ-1'-(イル)フェノール及びそれらの混合物。

1. 2. アルキルチオメチルフェノール類、例えば2, 4-ジオクチルチオメチル-6-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジオクチルチオメチル-6-メチルフェノール、2, 4-ジオクチルチオメチル-6-エチルフェノール、2, 6-ジドデシルチオメチル-4-ノニルフェノール。

1. 3. ヒドロキノン類及びアルキル化ヒドロキノン類、例えば2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-tert-アミルヒドロキノン、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシルオキシフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルステアラート、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)アジパート。

1. 4. トコフェロール類、例えば α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、 δ -トコフェロール及びそれらの混合物(ビタミンE)

。

1. 5. ヒドロキシル化チオジフェニルエーテル類、例えば2, 2'-チオビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-オクチルフェノール)、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-2-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3, 6-ジ-sec-アミルフェノール)、4, 4'-ビス(2, 6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ジスルフィド。

1. 6. アルキリデンビスフェノール類、例えば2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-エチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス[4-メチル-6-(α -メチルシクロヘキシル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(6-ノニ

ル-4-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(6-tert-ブチル-4-イソブチルフェノー

ル)、2, 2'-メチリデンビス[6-(α -メチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、2, 2'-メチレンビス[6-(α , α -ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(6-tert-ブチル-2-メチルフェノール)、1, 1-ビス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、2, 6-ビス(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、1, 1, 3-トリス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、1, 1-ビス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-3-n-ドデシルメルカプトブタン、エチレングリコールビス[3, 3-ビス(3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)ブチラート]、ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ジシクロペンタジエン、ビス[2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-6-tert-ブチル-4-メチルフェニル]テレフタラート、1, 1-ビス(3, 5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4-n-ドデシルメルカプトブタン、1, 1, 5, 5-テトラ(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ペンタン。

1. 7. O-、N-及びS-ベンジル化合物、例えば3, 5, 3', 5'-テトラ-tert-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシジベンジルエーテル、オクタデシル4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルベンジルメルカプトアセタート、トリデシル4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルベンジルメルカプトアセタート、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-アミン、ビス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)ジチオテレ

フタラート、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィド、イソオクチル3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルメルカプトアセタート。

1. 8. ヒドロキシベンジル化マロナート類、例えばジオクタデシル2, 2-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンジル)マロナート、ジオ

クタデシル2-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)マロナート、ドデシルメルカプトエチル-2, 2-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロナート、ジー[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェニル]2, 2-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロナート。

1. 9. 芳香族ヒドロキシベンジル化合物、例えば1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 4-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 3, 5, 6-テトラメチルベンゼン、2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-フェノール。

1. 10. トリアジン化合物、例えば2, 4-ビスオクチルメルカブト-6-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2-オクチルメルカブト-4, 6-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2-オクチルメルカブト-4, 6-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌラート、1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌラート、2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルエチル)-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジシクロヘキシル-4-

ヒドロキシベンジル) イソシアヌラート。

1. 11. ベンジルホスホナート類、例えばジメチル2, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホナート、ジエチル3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホナート、ジオクタデシル3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホナート、ジオクタデシル5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルベンジルホスホナート、3, 5-ジ-tert-ブチル-

4-ヒドロキシベンジルホスホン酸のモノエチルエーテルのカルシウム塩。

1. 12. アシリアミノフェノール類、4-ヒドロキシラウラニリド、4-ヒドロキシステアラニリド、オクチルN-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) カルバマート。

1. 13. β -(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸と一価又は多価アルコール類、例えばメタノール、エタノール、n-オクタノール、i-オクタノール、オクタデカノール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペントエリスリトール、トリス(ヒドロキエチル) イソチアヌラート、N, N'-ビス(ヒドロキシエチル) オキサルアミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロルプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファー-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2. 2. 2]オクタンとのエステル類。

1. 14. β -(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロピオン酸と一価又は多価アルコール類、例えばメタノール、エタノール、n-オクタノール、i-オクタノール、オクタデカノール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペントエリスリトール、トリス(ヒドロキエチル) イソチアヌラート、N, N'-ビス(ヒドロキシエチル) オキサルアミド、3

一チアウンデカノール、3-チアペントデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロルプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファー-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタンとのエステル類。

1. 15. β - (3, 5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸と一価又は多価アルコール類、例えばメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、

ペントエリスリトール、トリス(ヒドロキエチル)イソチアヌラート、N, N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサルアミド、3-チアウンデカノール、3-チアペントデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロルプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファー-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタンとのエステル類。

1. 16. 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル酢酸と一価又は多価アルコール類、例えばメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペントエリスリトール、トリス(ヒドロキエチル)イソチアヌラート、N, N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサルアミド、3-チアウンデカノール、3-チアペントデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロルプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファー-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタンとのエステル類。

1. 17. β - (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸のアミド類、例えばN, N'-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヘキサメチレンジアミド、N, N'-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)トリメチレ

ンジアミド、N, N' - ビス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル) ヒドラジド、N, N' - ビス [2- (3- [3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル] プロピオニルオキシ) エチル] オキサミド (Uniroyal製Naugard (登録商標) XL-1)。

1. 18. アスコルビン酸 (ビタミンC)。

1. 19. アミン性酸化防止剤、例えばN, N' - ジイソプロピル-p-フェニレンジアミン、N, N' - ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、N, N' - ビス (1, 4-ジメチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N, N' - ビス (1-エチル-3-メチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N, N' - ビス (メチルヘプチル)-p-フェニレンジアミン、N, N' -

ジシクロヘキシリ-p-フェニレンジアミン、N, N' - ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N, N' - ジ- (2-ナフチル)-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N' - フェニル-p-フェニレンジアミン、N- (1, 3-ジメチルブチル)-N' - フェニル-p-フェニレンジアミン、N- (1-メチルヘプチル)-N' - フェニル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシリ-N' - フェニル-p-フェニレンジアミン、4- (p-トルエンスルホンアミド)-ジフェニルアミン、N, N' - ジメチル-N, N' - ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、ジフェニルアミン、N-アリルジフェニルアミン、4-イソプロポキシジフェニルアミン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、N- (4-tert-オクチルフェニル)-1-ナフチルアミン、N-フェニル-2-ナフチルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、例えばp, p' - ジ-tert-オクチルジフェニルアミン、4-n-ブチルアミノフェノール、4-ブチルアミノフェノール、4-ノナノイルアミノフェノール、4-ドデカノイルアミノフェノール、4-オクタデカノイルアミノフェノール、ジ- (4-メトキシフェニル) アミン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ジメチルアミノメチルフェノール、2, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N, N, N', N' - テトラメチル-4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、1, 2-ジ [(2-メチルフェニル) アミノ] エタン、1, 2-ジ (フェニルアミノ

) プロパン、(o-トリル)ビグアニド、ジ[4-(1', 3' -ジメチルブチル)フェニル]アミン、tert-オクチル化N-フェニル-1-ナフチルアミン、モノー及びジアルキル化tert-ブチル/tert-オクチルジフェニルアミンの混合物、モノー及びジアルキル化ノニルジフェニルアミンの混合物、モノー及びジアルキル化ドデシルジフェニルアミンの混合物、モノー及びジアルキル化イソブロピル/イソヘキシルジフェニルアミンの混合物、モノー及びジアルキル化tert-ブチルジフェニルアミンの混合物、2, 3-ジヒドロ-3, 3-ジメチル-4H-1, 4-ベンゾチアジン、フェノチアジン、モノー及びジアルキル化tert-ブチル/tert-オクチル-フェノチアジンの混合物、モノー及びジアルキル化tert-オクチル-フェノチアジンの混合物、N-アリルフェノチアジン、N, N, N', N' -テトラフェニル-1, 4-ジアミノブト-2-エン、N, N-ビス(2, 2, 6; 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ヘキサメチレンジアミン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバカート、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-オン及び2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-オール。

2. UV吸収剤及び光安定剤

2. 1. 2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェニル)-ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-sec-ブチル-5'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-tert-アミル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ビス(α , α -ジメチ

ルベンジル) - 2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3' - ジ-tert-ブチル-2' - ヒドロキシ-5' - (2-オクチルオキシカルボニルエチル) フェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3' - tert-ブチル-5' - [2 - (2-エチルヘキシルオキシ) カルボニルエチル] - 2' - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3' - tert-ブチル-2' - ヒドロキシ-5' - (2-メトキシカルボニルエチル) フェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3' - tert-ブチル-2' - ヒドロキシ-5' - (2-メトキシカルボニルエチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3' - tert-ブチル-2' - ヒドロキシ-5' - (2-オクチルオキシカルボニルエチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3' - tert-ブチル-5' - [2 - (2-エチルヘキシルオキシ) カルボニルエチル] - 2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3' - ドデシル-2' - ヒドロキシ-5' -

メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3' - tert-ブチル-2' - ヒドロキシ-5' - (2-イソオクチルオキシカルボニルエチル) フェニルベンゾトリアゾール、2, 2' - メチレンビス [4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) - 6 - ベンゾトリアゾール-2 - イルフェノール] ; 2 - [3' - tert-ブチル-5' - (2-メトキシカルボニルエチル) - 2' - ヒドロキシフェニル] ベンゾトリアゾールとポリエチレングリコール300とのエステル交換反応生成

物; $[R - CH_2CH_2 - COO - CH_2CH_2]_2$ (ここで、 $R = 3' - tert -$ ブ

チル-4' - ヒドロキシ-5' - 2H - ベンゾトリアゾール-2 - イルフェニル) ; 2 - [2' - ヒドロキシ-3' - (α 、 α -ジメチルベンジル) - 5' - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) フェニル] ベンゾトリアゾール; 2 - [2' - ヒドロキシ-3' - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) - 5' - (α 、 α -ジメチルベンジル) フェニル] ベンゾトリアゾール。

2. 2. 2 - ヒドロキシベンゾフェノン類、例えば4 - ヒドロキシ、4 - メト

キシ、4-オクトキシ、4-デシルオキシ、4-ドデシルオキシ、4-ベンジルオキシ、4, 2', 4' -トリヒドロキシ及び2' -ヒドロキシ-4, 4' -ジメトキシ誘導体。

2. 3. 置換されている又は非置換安息香酸のエステル類、例えば4-*tert*-ブチルフェニルサリチラト、フェニルサリチラト、オクチルフェニルサリチラト、ジベンゾイルレゾルシノール、ビス(4-*tert*-ブチルベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾアート、ヘキサデシル3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾアート、オクタデシル3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾアート、2-メチル-4, 6-ジ-*tert*-ブチルフェニル3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾアート。

2. 4. アクリラート類、例えばエチル α -シアノ- β 、 β -ジフェニルアクリラート又はイソオクチル α -シアノ- β 、 β -ジフェニルアクリラート、メチル α -カルボメトキシシンナマート、メチル α -シアノ- β -メチル-p-メトキシンナマート又はブチル α -シアノ- β -メチル-p-メトキシシンナマート、メチル α -カルボメトキシ-p-メトキシンナマート及びN-(β -カルボメ

トキシ- β -シアノビニル)-2-メチルインドリン。

2. 5. ニッケル化合物、例えば2, 2' -チオビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール]のニッケル錯体、例えばn-ブチルアミン、トリエタノールアミン又はN-シクロヘキシリジエタノールアミンのような追加のリガンドと共に又は無しの1:1又は1:2錯体、ニッケルジブチルジチオカルバマート、4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*tert*-ブチルベンジルホスホン酸のメチル又はエチルエステルのようなモノアルキルエステル類のニッケル塩、ケトキシム類のニッケル錯体、例えば2-ヒドロキシ-4-メチルフェニルウンデシリケトキシムのニッケル錯体、追加のリガンドと共に又は無しの1-フェニル-4-ラウロイル-5-ヒドロキシピラゾールのニッケル錯体。

2. 6. 立体的なヒンダードアミン類、例えばビス(2, 2, 6, 6-テトラ

メチルピペリジン-4-イル) セバカート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) スクシナート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン-4-イル) セバカート、ビス(1-オクチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) セバカート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル) n-ブチル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルマロナート、1-ヒドロキシエチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンとコハク酸との縮合物、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) ヘキサメチレンジアミンと4-tert-オクチルアミノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-s-トリアジンとの直鎖又は環状縮合物、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) ニトリロアセタート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) 1, 2, 3, 4-ブタンテトラエート、1, 1'-(1, 2-エタンジイル) ビス(3, 3, 5, 5-テトラメチルピペラジノン)、4-ベンゾイル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル)-2-n-ブチル-2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルベンジル) マロナート、3-n-オクチル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1, 3, 8-トリアザスピロ[4. 5]デカン-2, 4-ジオン、ビス(1-オクチルオキシ-

2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル) セバカート、ビス(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル) スクシナート、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) ヘキサメチレンジアミンと4-モルホリノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンとの直鎖又は環状縮合物、2-クロロ-4, 6-ジ(4-n-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)-1, 3, 5-トリアジンと1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ) エタンとの縮合物、2-クロロ-4, 6-ジ(4-n-ブチルアミノ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル)-1, 3, 5-トリアジンと1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ) エタンとの縮合物、8-

アセチル-3-ドデシル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1, 3, 8-トリアザスピロ[4.5]デカン-2, 4-ジオン、3-ドデシル-1-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ピロリジン-2, 5-ジオン、3-ドデシル-1-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)ピロリジン-2, 5-ジオン、4-ヘキサデシルオキシー及び4-ステアリルオキシー-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとの混合物、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ヘキサメチレンジアミンと4-シクロヘキシリアルアミノ-2, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンとの縮合物、1, 2-ビス(3-アミノプロピルアミノ)エタンと2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジンと、また4-ブチルアミン-2, 2, 6, 6, -テトラメチルピペリジン(CASReg. No.[136504-96-6])との縮合物、N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-n-ドデシルスクシンイミド、N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-n-ドデシルスクシンイミド、2-ウンデシル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-1-オキサ-3, 8-ジアザ-4-オキソスピロ[4.5]デカン、7, 7, 9, 9-テトラメチル-2-シクロウンデシル-1-オキサ-3, 8-ジアザ-4-オキソスピロ[4.5]デカンとエピクロロヒドリンとの反応生成物、1, 1-ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルオキシカルボニル)-2-(4-メトキシフェニル)エーテル、N, N'-ビスホルミル-N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ヘキサメチレンジアミン、4-メトキシメチレンマロン酸と

1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ヒドロキシピペリジンとのジエステル、ポリ[メチルプロピル-3-オキシー-4-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)]シロキサン、マレイン酸無水物- α -オレフィンコポリマーと2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アミノピペリジン又は1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-アミノピペリジンとの反応生成物。

2. 7. オキサルアミド類、例えば4, 4'-ジオクチルオキシオキサニリド、2, 2'-ジエトキシーオキサニリド、2, 2'-ジオクチルオキシー-5, 5

、²-ジ-tert-ブチルオキサニリド、²,^{2'}-ジドデシルオキシー-5,^{5'}-ジ-tert-ブチルオキサニリド、2-エトキシー-2'-エチルオキサニリド、N,N'-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)オキサルアミド、2-エトキシー-5-tert-ブチル-2'-エチルオキサニリド及び2-エトキシー-2'-エチル-5,^{4'}-ジ-tert-ブチルオキサニリドとのその混合物並びにo-及びp-メトキシーとo-及びp-エトキシー非置換オキサニリドとの混合物。

2. 8. 2-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン類、例えば2,4,6-トリス(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(2-ヒドロキシ-4-プロポキシフェニル)-6-2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4,6-ビス(4-メチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-トリデシルオキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-ブチルオキシプロピルオキシ)フェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-オクチルオキシプロピルオキシ)フェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[4-(ドデシ

ルオキシ)トリデシルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシプロポキシ)フェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシ)フェニル-4,6-

ージフェニル-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス[2-ヒドロキシ-4-(3-ブトキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシフェニル)-4-(4-メトキシフェニル)-6-フェニル-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-[3-(2-エチルヘキシル-1-オキシ)-2-ヒドロキシプロピルオキシ]フェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン。

3. 金属不活化剤、例えばN, N'-ジフェニルオキサルアミド、N-サリチラル-N'-サリチロイルヒドラジン、N, N'-ビス(サリチロイル)ヒドラジン、N, N'-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル-プロピオニル)ヒドラジン、3-サリチロイルアミノ-1, 2, 4-トリアゾール、ビス(ベンジリデン)オキサリルジヒドラジド、オキサニリド、イソフタロイルジヒドラジド、セバコイルビスフェニルヒドラジド、N, N'-ジアセチルアジポイルジヒドラジド、N, N'-ビス(サリチロイル)オキサリルジヒドラジド、N, N'-ビス(サリチロイル)チオプロピオニルジヒドラジド。

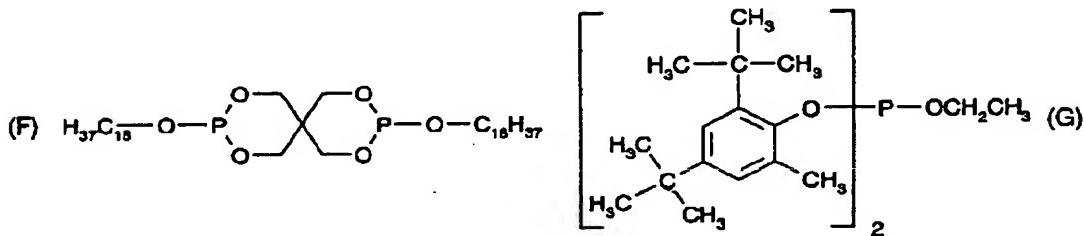
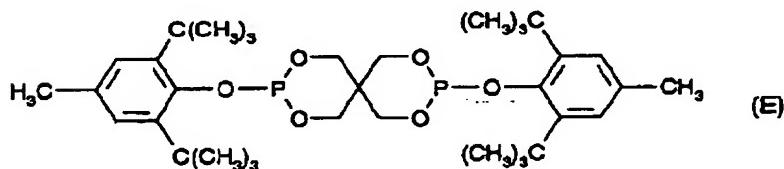
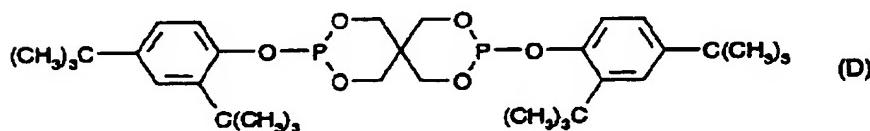
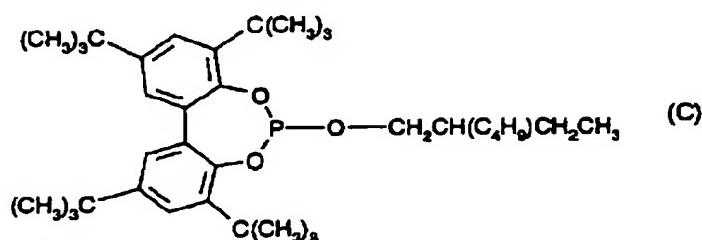
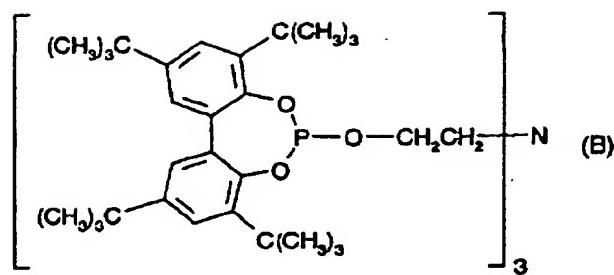
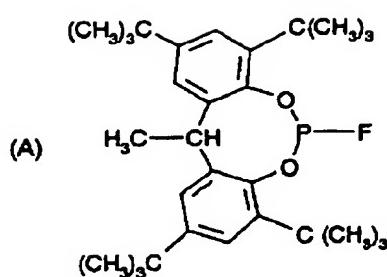
4. ホスファイト類、ホスフィン類及びホスホナイト類、例えばトリフェニルホスファイト、ジフェニルアルキルホスファイト類、フェニルジアルキルホスファイト類、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリメチルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-

4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビスイソデシルオキシペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4, 6

－トリ－tert－ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、トリステアリルソルビトールトリホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、6-イソオクチルオキシ-2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチル-12H-ジベンゾ[d, g]-1, 3, 2-ジオキサホスホチン、6-フルオロー-2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチル-12-メチル-ジベンゾ[d, g]-1, 3, 2-ジオキサホスホチン、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)メチルホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)エチルホスファイト、2, 2', 2"-ニトリロ[トリエチル-トリス(3, 3', 5, 5"-テトラ-tert-ブチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル)ホスファイト]、2-エチルヘキシル(3, 3', 5, 5'-テトラ-tert-ブチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル)ホスファイト。

下記のホスファイトの使用が特に好ましい：

トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(Irgafos(登録商標)168、Ciba-Geigy)、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、



5. ヒドロキシルアミン類、例えばN, N-ジベンジルヒドロキシルアミン、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン、N, N-ジオクチルヒドロキシルアミン

N, N-ジラウリルヒドロキシルアミン、N, N-ジテトラデシルヒドロキシルアミン、N, N-ジヘキサデシルヒドロキシルアミン、N, N-ジオクタデシルヒドロキシルアミン、N-ヘキサデシル-N-オクタデシルヒドロキシルアミン、N-ヘプタデシル-N-オクタデシルヒドロキシルアミン、水素化された牛脂アミン類からのN, N-ジアルキルヒドロキシルアミン。

6. ニトロン類、例えばN-ベンジルアルファーフェニルニトロン、N-エチルアルファーメチルニトロン、N-オクチルアルファーヘプチルニトロン、N-ラウリルアルファーウンデシルニトロン、N-テトラデシルアルファートリデシルニトロン、N-ヘキサデシルアルファーペンタデシルニトロン、N-オクタデシルアルファーヘプタデシルニトロン、N-ヘキサデシルアルファーヘプタデシルニトロン、N-オクタデシルアルファーペンタデシルニトロン、N-ヘプタデシルアルファーヘプタデシルニトロン、N-オクタデシルアルファーヘキサデシルニトロン及び水素化された牛脂アミン類から調製されたN, N-ジアルキルヒドロキシルアミン類から誘導されたニトロン類。

7. チオ共力剤、例えばジラウリルチオジプロピオナート又はジステアリルチオジプロピオナート。

8. 過酸化物スカベンジャー、例えば β -チオジプロピオン酸のエステル類、例えばラウリル、ステアリル、ミリストル又はトリデシルエステル、メルカブトベンゾイミダゾール、2-メルカブトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、亜鉛ジブチルジチオカルバマート、ジオクタデシルジスルフィド、ペンタエリスリトールテトラキス(β -ドデシルメルカブト)プロピオナート。

9. ポリアミド安定剤、例えばヨウ化物及び/又は亜リン酸化合物と組み合った銅塩並びに二価マンガンの塩。

10. 塩基共安定剤、例えばメラミン、ポリビニルピロリドン、ジアンジアミド、トリアリルシアヌラート、尿素誘導体、ヒドラジン誘導体、アミン類、ポリアミド類、ポリウレタン類、高級脂肪酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩、例えばステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、リシノール酸ナトリウム、パルミチン酸カリウム、アンチモンピロカテコラート又は亜鉛ピロカテコラート

11. 核生成剤、例えばタルクのような無機物質、二酸化チタン又は酸化マグネシウムのような酸化金属、金属のリン酸塩、炭酸塩、硫酸塩、好ましくはアルカリ土類金属塩；4-*tert*-ブチル安息香酸、アジピン酸、ジフェニル酢酸、コハク酸ナトリウム又は安息香酸ナトリウムのようなモノー又はポリカルボン酸及びその塩のような有機化合物；並びにポリマー化合物、例えばイオン性コポリマー(アイオノマー)。

12. 充填剤及び強化剤、例えば炭酸カルシウム、ケイ酸塩、ガラス纖維、ガラスピース、タルク、カオリン、雲母、硫酸バリウム、酸化金属及び水酸化物、カーボンブラック、グラファイト、木粉又は他の中性生成物の纖維並びに合成纖維。

13. 他の添加剤、例えば可塑剤、平滑剤、乳化剤、顔料、流動学的添加剤、触媒、均展助剤、蛍光増白剤、防炎剤、帯電防止剤、発泡剤。

14. ベンゾフラノン類及びインドリノン類、例えばU.S. 4 325863; U.S. 4 338 244; U.S. 5, 175 312, U.S. 5, 216 052; U.S. 5, 252 643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839若しくはEP-A-0591102に記載されているもの又は3-[4-(2-アセトキシエトキシ)フェニル]-5, 7-ジ-*tert*-ブチルベンゾフラン-2-オン、5, 7-ジ-*tert*-ブチル-3-[4-(2-ステアロイルオキシエトキシ)フェニル]ベンゾフラン-2-オン、3, 3'-ビス[5, 7-ジ-*tert*-ブチル-3-(4-[2-ヒドロキシエトキシ]フェニル)ベンゾフラン-2-オン]、5, 7-ジ-*tert*-ブチル-3-(4-エトキシフェニル)ベンゾフラン-2-オン、3-(4-アセトキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-5, 7-ジ-*tert*-ブチルベンゾフラン-2-オン、3-(3, 5-ジメチル-4-ピバロイルオキシフェニル)-5, 7-ジ-*tert*-ブチルベンゾフラン-2-オン、3-(3, 4-ジメチルフェニル)-5, 7-ジ-*tert*-ブチルベンゾフラン-2-オン、3-(2, 3-ジメチルフェニル)-5, 7-ジ-*tert*-ブチルベンゾフラン-2-オン。

本発明は更に、複分解ポリマーを調製する方法を提供し、その方法は、(α') ジシクロペンタジエン若しくは他の歪められたシクロオレフィン又はジシクロペンタジエンと他の歪められたシクロオレフィンとの混合物、及び

(β') 式 I a ~ I e (式中、M e 及びM e' は、互いに独立して、ルテニウム又はオスミウムであり、X、X'、Y、Y'、L¹、L²、L^{2'}、L³、L^{3'}、L⁴、L⁵及びL^{5'}並びにZ、Z¹、Z^{1'}、R、R' 及びR" は同義である) の化合物の少なくとも1個の触媒量並びにこれらの化合物の異性体、そして所望ならば、更にポリマーの添加物を含む組成物を、加熱し、所望ならば、得られる複分解ポリマーを付形工程に付すことを含む。

本発明の方法は好ましくは、少なくとも0℃の温度で行われる。特に、本発明の方法は、0℃～300℃、好ましくは室温～250℃、特に好ましくは室温～200℃、特別に好ましくは室温～160℃の温度で実施される。重合に続いて、ポリマーを、例えば80～200℃の高温でコンディショニングすることが有利であり得る。直鎖ポリマーを調製するために、反応は好ましくは希釀溶液の中で行われる。

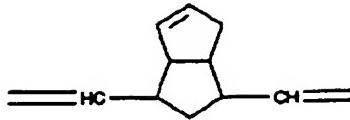
重合は、例えばカレンダー圧延、注型、圧縮成形、射出成形又は押出のような付形工程に関連づけられる。本発明の方法により、付形物品又は全ての種類の成形品及びコーティングを製造するための熱可塑的に変形しうる材料を機械加工生産するための材料を生産することが可能である。有利なことに、付形及び重合は、無溶媒反応系に結合され、例えば予め決められた形態に射出、押出、重合(可能であるならば加圧下において)するような加工技術を使用することが可能である。

本発明はまた本発明の方法により得られるポリマーを提供する。

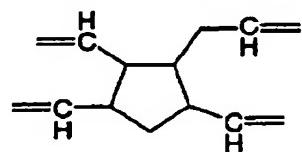
ポリマーのうち、炭素及び水素のみを含むものが好ましい。

本発明の方法により調製されるポリマーは、構成単位がランダム分布であるホモポリマー若しくはコポリマー、グラフトポリマー又はブロックポリマー及びこの種の架橋ポリマーであることができる。これらは、例えば500～2百万ダルトン、好ましくは1000～1百万ダルトン(狭い分布のポリスチレン標準と比較したG P Cにより測定)の平均分子量(M_w)を有してよい。

驚くべきことに、重合は、式：



の構造単位を有する直鎖ポリマー又はコポリマーに対応するポリジシクロペンタジエンを高収率で生じることが見出され、それは本発明の好ましい主題を表す。更に好ましい本発明の主題は、本発明の方法で調製できる式：



の構造単位を有する架橋されたコポリマーを含む。

非架橋又は直鎖ポリマーは、オリゴマー及びポリマーを含み、例えば5～5,000、有利には、10～2,000、好ましくは20～1,000、特に好ましくは20～500、特別に好ましくは20～300の構造単位を含むことができる。ポリマーが更に加工される場合には、比較的低分子量が好ましく、成形品に加工する場合には、比較的高分子量を有するポリマーを使用することが懸念である。

使用されるモノマーの性質及び量により、本発明のポリマーは異なる特性を持ち得る。あるものは、非常に高い酸素透過性、優れた誘電性(低誘電率、低誘電損率又は $\tan\delta$ 値)、良好な熱安定性(ガラス転移温度100℃超)、良好な韌性(衝撃及びノッチ衝撃強さ)、たわみ性及び機械強度(耐破壊性)、硬質及び低吸水性が顕著である。他のものは、例えば高透明性及び低反射指數のような卓越した光学特性を有する。また、低収縮及び優れた表面特性(平滑性、光沢、接着性)も強調に値する。したがって、これらは非常に広範囲の産業分野で使用できる。

担体材料の表面上のコーティングとして、本発明のポリマーは高い接着強度が顕著である。加えて、塗布材料は高い表面平滑性及び光沢が顕著である。良好な機械特性のなかで、低収縮及び高衝撃強度ばかりでなく、熱安定性も特に強調されるべきである。また、成形の容易さ及び高い溶媒耐性も言及に値する。表面を

更に、例えば塗布又は印刷で改質でき、この場合にはコーティングの高い接着強度も言及されるべきである。

本発明により得られるポリマーは、全ての種類の物品を製造することに特に適しており、例えば車、ボート、娯楽物品、バレット、パイプ、シート等；電気及び電子部品を製造するための絶縁材料；移植体；塗布材料の結合剤；成形用の熱硬化組成物又は低表面エネルギーを有する支持体(テフロン、ポリエチレン又はポリプロピレン)を結合する接着剤である。本発明の組成物は、熱重合によりコーティングを調製するためにも使用でき、無色(透明)及び着色組成物の両方で使用が可能である。白色及び色彩顔料の両方が使用できる。全ての種類の消費者物品のための熱可塑性付形方法による成形品の製造も、言及されるべきである。

本発明の組成物は、また、保護被膜の製造にも特に適している。本発明は、また、被覆材料を製造する本発明の方法の変形も提供し、本発明の組成物を、溶媒有り、又は無しで膜として担体に、例えばディッピング、ブラッシング、フローコーティング、ローリング、ナイフコーティング又はスピンドルコーティングにより適用し、溶媒(使用した場合には)を除去し、膜を重合のために熱する。この方法により、支持体の表面を改質又は保護(防蝕)することが可能である。

本発明は更に、被覆された担体材料を提供し、本発明のポリマーのコーティングが支持体に適用される。

本発明は同様に、本発明のポリマーの硬化膜を有する被覆支持体を提供する。適切な支持体(担体材料)の例は、ガラス、鉱物、セラミック、プラスチック、木、半金属、金属、酸化金属及び金属塗化物のものである。膜厚は、本質的に所望する用途に依存し、例えば $0\cdot1\sim1,000\mu m$ 、好ましくは $0\cdot5\sim500\mu m$ 、特に好ましくは $1\sim100\mu m$ であることができる。被覆された材料は、高い接着強度及び良好な熱及び機械特性が顕著である。

本発明の被覆された材料は、ブラッシング、ナイフコーティング、カーテンコーティング又はスピンドルコーティングのようなフローコーティング法のような公知の方法により調製できる。

コーティングの場合、熱複分解重合は $1\sim3$ 、好ましくは 1 の更なる二重結合を含むシクロオレフィンの追加の使用により行われると特に良好な結果を達成す

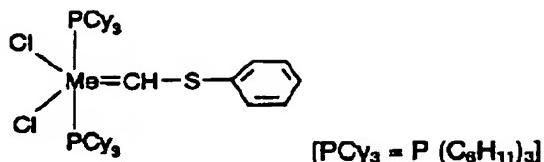
ることが多く、本発明の記述において、シクロオレフィンは多環式縮合環系である。

以下の実施例は、本発明を説明している。

A) 触媒の調製

実施例 1

調製



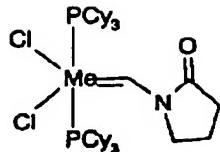
a) RUCl₂[P(C₆H₁₁)₃]₂(=CH-C₆H₅)の200mgを、塩化メチレン10mlに溶解した。室温で、ビニルフェニルスルフィド5当量を加えた。室温で30分間攪拌した後、反応混合物を真空中で濃縮し、残渣をヘキサンで2回洗浄して、真空中で乾燥した。実質的に定量収率で純粋な生成物を得た。

b) a) の代替として、RuC1₂(cis,cis-シクロオクタジエン)1.32g(4.7mmol)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン1.42ml(9.4mmol)及びトリシクロヘキシリホスフィン2.7gを、イソプロパノール50ml中に含有する茶色の懸濁液を反応させて、この化合物を調製できた。懸濁液を80℃で1時間攪拌した。得られた透明な赤色の溶液を、-20℃で1時間冷却した。1モルHCl溶液を含むジエチルエーテル9.4mlを加えた後、15分間攪拌を続けた。1-ヘキシン1.0ml及びビニルフェニルスルフィド1.3mlを、黄色の懸濁液に加えた。更なる処置はa)と同様であった。

¹H NMR(CDCl₃): 17.63(s, 1, カルベン-H); 7.3(m, 5, S-C₆H₅); 2.63(m, 6, H_a-PCy₃); 2.0-1.5(m, 60, PCy₃). ¹³C NMR: 280.6(カルベン-C). 元素分析: C: 60.40(計算値), 60.66(実測値); H: 8.49(計算値), 8.72(実測値); C: 1: 8.29(計算値), 8.05(実測値); P: 7.25(計算値), 7.20(実測値).

実施例2

調製

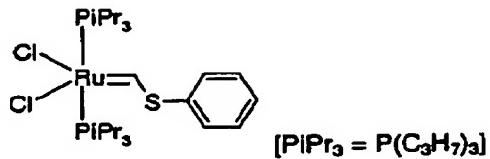


実施例1の方法により、RuCl₂[P(C₆H₁₁)₃]₂(=CH-C₆H₅)の200mg及びN-ビニル-2-ピロリジノン5当量から、実質的に定量収率で純粋な生成物を得た。

¹H NMR (CDCl₃): 16.02 (s, 1, カルベン-H).

実施例3

調製



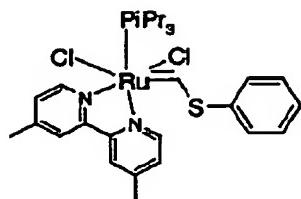
a) 実施例1の方法により、RuCl₂[P(C₆H₁₁)₃]₂(=CH-C₆H₅)の200mg及びビニルフェニルスルフィド5当量から、実質的に定量収率で純粋な生成物を得た。

b) a) の代替として、RuCl₂(ciss, ciss-シクロオクタジエン)5.25g(18.7mmol)、トリエチルアミン5.25mL(37.4mmol)及びトリイソプロピルホスフィン7.5mLを、イソプロパノール250mL中に含有する茶色の懸濁液を反応させて、この化合物を調製できた。懸濁液を80°Cで3時間半攪拌した。得られた透明な赤色の溶液を、-20°Cで1時間冷却した。1モルHCl溶液を含むジエチルエーテルの37.5mLを加えた後、15分間攪拌を続けた。1-ペンチン1.0mL及びビニルフェニルスルフィド4.9mLを、黄色の懸濁液に加えた。続く処置は実施例1のa)と同様であった。

¹H NMR (CDCl₃) : 17.65 (s, 1, カルベン-H), ¹³C NMR (CDCl₃) : 281.6 (カルベン-C). ³¹P NMR (CDCl₃) : 42.3. 元素分析: C : 48.85 (計算値), 49.10 (実測値); H : 7.87 (計算値), 8.05 (実測値); Cl : 11.54 (計算値), 11.21 (実測値); P : 10.08 (計算値), 9.60 (実測値).

実施例4

調製



RuCl₂(=CH-S-C₆H₅)(Pcy₃)₂の108mgを、塩化メチレン15mlに溶解した。4, 4'-ジメチルビピリジン33mg(1当量)を室温で加えた。室温で30分間攪拌した後、反応混合物を真空中で濃縮し、残渣をヘキサン5mlで3回洗浄して、真空中で乾燥した。実質的に定量収率で純粋な生成物を得た。

¹H NMR (CDCl₃) : 19.11 (d, 1, ³J_{PH}=4, 38Hz, カルベン-H).

B) 使用例

実施例5

5. 1. DCPD (=ジシクロペンタジエン) の重合

触媒3mgをDCPD (BFGoodrich製、98%) 3g(0.1重量%)に溶解した。次に、生じた熱及び開始温度を、DSC(示差走査熱分析)により測定した。2回目の測定では、ポリ-DCPDのガラス転移温度を測定した。

触媒	ΔH (J/g)	開始 (°C)	T _g (°C)
RuCl ₂ (=CH-S-C ₆ H ₅)(Pcy ₃) ₂	325	87	140
RuCl ₂ (=CH-S-C ₆ H ₅)(PiPr ₃) ₂	349	80	152

5. 2. 環状オレフィンの重合の比較

$\text{RuCl}_2(\text{CH}-\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{Pipr}_3)_2$ の 1 mg を、液状オレフィン 3 g

(0.035 重量%) に溶解した。

硬化周期：120°Cで1時間及び150°Cで2時間。ガラス転移温度は DSC により測定した。

モノマー	製造会社	T_g (°C)
シクロヘキセニルノルボルネン	Shell	97
DCPD	BFGoodrich	127
Flash 7T (DCPD/TCPD)	BFGoodrich	139
MTD	BFGoodrich	152
多環式オレフィンオリゴマー	Shell	97

5. 3. ポリ-DCPDのガラス転移温度に対する触媒濃度の効果

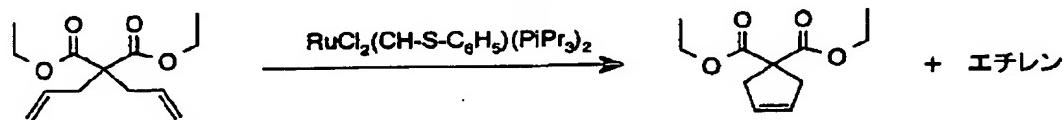
$\text{RuCl}_2(\text{CH}-\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{Pipr}_3)_2$ の一定量を、DCPD の 3 g に溶解した。

硬化周期：120°Cで1時間及び150°Cで2時間。ガラス転移温度は DSC により測定した。

モノマー	製造会社	触媒濃度 (重量%)	T_g (°C)
DCPD	BFGoodrich	0.05	119
DCPD	BFGoodrich	0.1	140
DCPD	Shell	0.1	74
DCPD	Shell	0.2	116

実施例 6

ジエチル 2-ジアリルマロナートの閉環反応：



ジエチル 2-ジアリルマロナート 120 mg (0.5 mmol) を、塩化メチレン 2 ml

に溶解した。開鎖ジオレフィンに対して0.5モル%の触媒 $RuC_{12}(=CH-SC_6H_5)(PCy_3)_2$ を、窒素下で加えた。室温で攪拌して反応させて、転換、即ち環状オレフィンの形成を、周期的な間隔でGCにより監視した。

実施例番号	溶媒	温度(°C)	時間(時間)	転換(%)
6. 1	塩化メチレン	RT	24	9
6. 2	1, 1, 2-トリクロロエタン	80	1	15
6. 3	1, 1, 2-トリクロロエタン	100	1	12

実施例 7

添加物の効果【酸化防止剤HALS (HALS:ヒンダードアミン光安定剤)

UV吸収剤】:

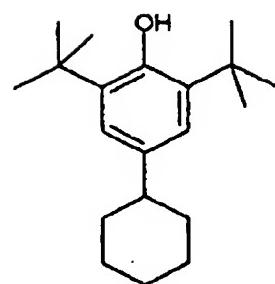
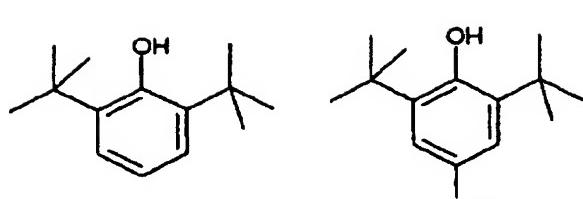
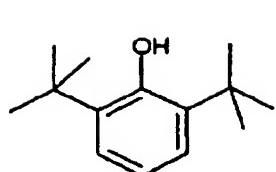
7. 1. DCPD (98%、BFGoodrich) を、 $[RuC_{12}(=CHSPh)(PiPr_3)_2]$ の0.025重量%及び関連する添加剤1重量%と混合した。硬化条件：120°Cで2時間及び150°Cで1時間。 T_g はDSCにより測定した。

添加剤	T_g in °C
対照(添加剤を加えず)	142
1	140
2	140
3	142
4	143
5	139
6	140
7	140
8	141
9	89
10	142
21	142
22	141
23	142
24	ゴム状
25	ゴム状
31	ゴム状
32	138
ブレンド1*	138
ブレンド2*	140

*ブレンド1：添加剤8を0.75重量%、添加剤12を0.25重量%、添加剤21を0.4重量%。

*ブレンド2：添加剤8を0.75重量%、添加剤12を0.25重量%、添加剤21を0.4重量%、添加剤32を0.2重量%。

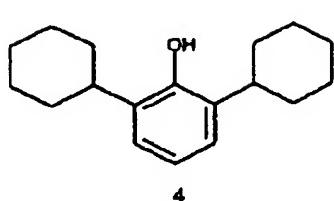
酸化防止剤：



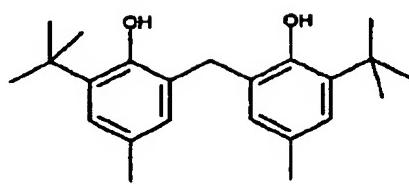
1

2

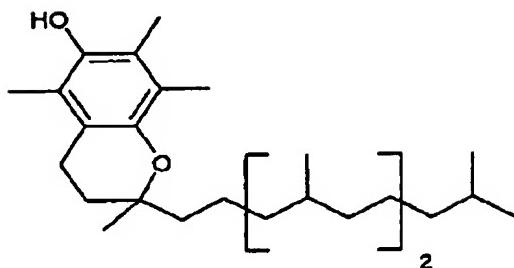
3



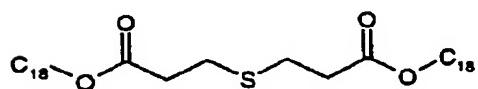
4



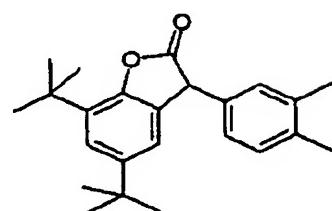
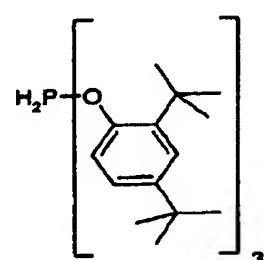
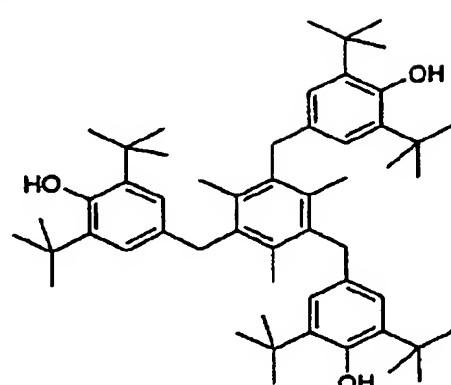
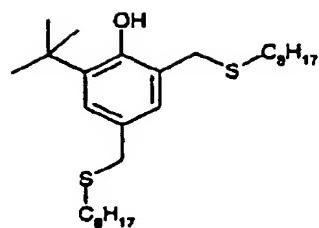
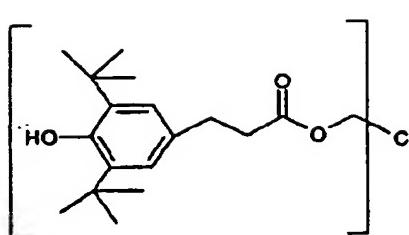
5



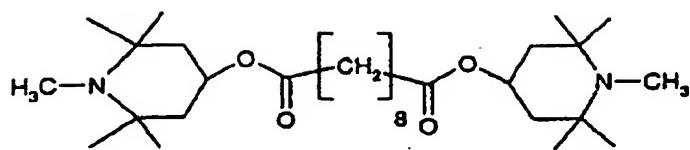
6(ビタミンE)



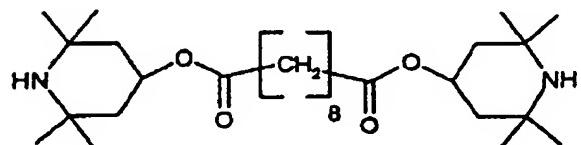
7 IRGANOX 802



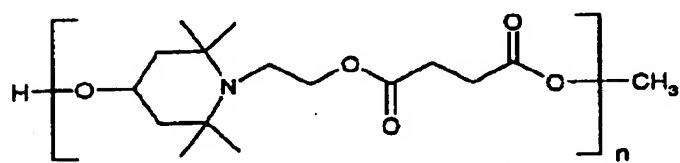
H A L S :



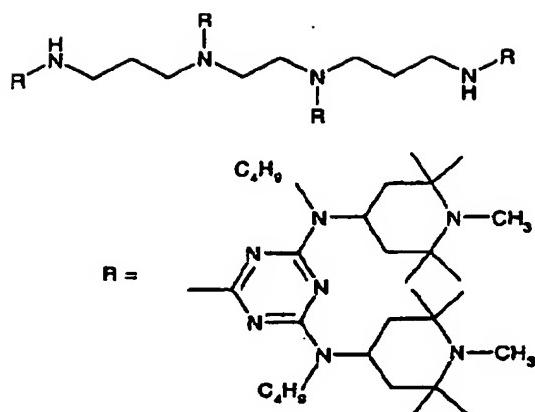
21 TINUVIN 765



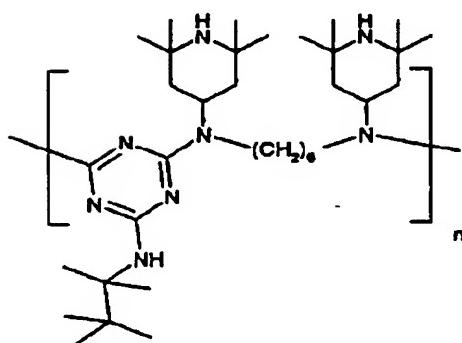
22 TINUVIN 770



23 TINUVIN 622

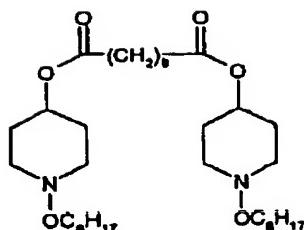


24 CHIMASSORB 119

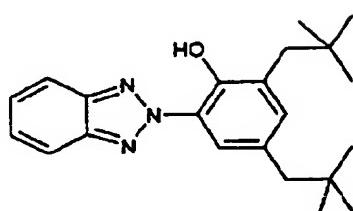


25 CHIMASSORB 944

UV 吸收剤：



31 TINUVIN 123



32 TINUVIN 328

7. 2. DCPD (9.4%、Shell) を、 $[\text{RuCl}_2(\text{CHSPh})(\text{Pip}_3)]$ の 0.010 重量% 及び関連する添加剤の種々な量（濃度は重量%）と混合した。硬化条件：120°Cで2時間及び150°Cで1時間。 T_g は

DSCにより測定した。

添加剤	濃度(重量%)	T _g in °C
対照(添加なし)	--	131
8	0.20	130
11	0.10	132
12	0.02	130
32	0.20	130
7	0.60	128
21	0.40	130
ブレンド 1 ^a		130
ブレンド 2 ^b		128

^aブレンド1：添加剤8を0.75重量%、添加剤11を0.05重量%、添加剤12を0.02重量%、添加剤32を0.2重量%。

^bブレンド2：添加剤8を0.2重量%、添加剤11を0.1重量%、添加剤7を0.6重量%、添加剤32を0.2重量%。

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成11年9月15日(1999.9.15)

【補正内容】

明細書

ルテニウム及びオスミウムカルベン触媒

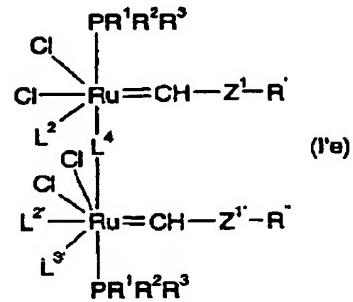
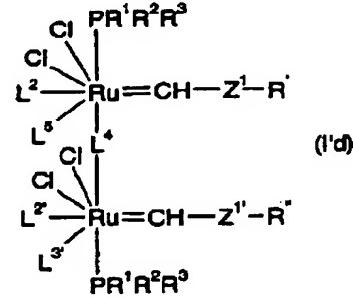
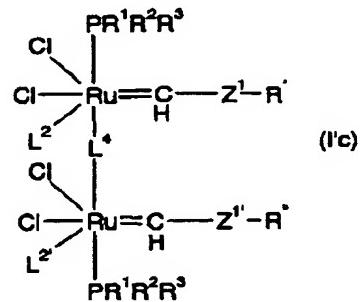
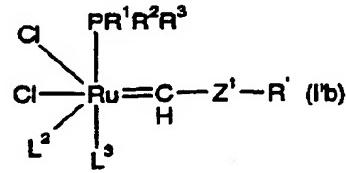
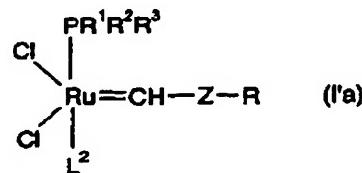
本発明は五及び六配位結合ルテニウム及びオスミウムカルベン触媒、その調製並びにポリマーの合成、オレフィンの閉環複分解(メタセシス)及びオレフィンの異性化のためのその使用に関する。

環ひずみ下のシクロオレフィンの熱複分解重合は、最近非常に重要になっており、適切な触媒を必要としている。触媒及び共触媒の最初の使用は、例えば米国特許第4,060,468号及び国際特許第WO93/13174号を参照できるが、1成分触媒は、[H.H. Thoi et al., J. Mol. Catal. 15:245-270(1982)]にも開示されている。適用するのに特に興味深い触媒は、いわゆる金属カルベン、即ち遷移金属化合物であり、例えば中心金属原子に結合している基=CR'R"を有するルテニウム及びオスミウム錯体である[WO93/20111; S.K. anaoka et al., Macromolecules 28:4707-4713(1995); C. Fraser et al., Polym. Prepr. 36:237-238(1995); P. Schwab et al., Angew. Chem. 107:2179-2181(1995)]。この型の錯体はジエンの閉環に触媒作用を及ぼすためにも適当である[WO96/04289]。公知の触媒は五配位結合されており、基=CR'R"に加えて、中性e-ドナーリガンドとして金属原子に結合している、2個の同一の第三級ホスフィン基を含有する[WO93/20111; WO96/04289]。Z.Wuet.al., J.Amer. Chem. Soc. 1995, 117, 5503-5511の5頁において、アルカンチオ-置換ルテニウムカルベネ錯体(トリフルオロアセタート)₂(PPh₃)₂Ru(CH₃SC₂H₅PF₅)を開示している。しかし、また、この錯体はビシクロ[3.2.0]ヘプト-6-エンのROMP(閉環複分解重合)を触媒するには不活性であると、5508頁左欄最終行において開示されてもいる。

本発明は、熱複分解重合のための更に改良された触媒を提供する目的に基づいている。驚くべきことに、中心金属原子に結合している基=CR'R"(R'=水素及びR"=アリールチオ)を有する五配位結合ルテニウム及びオスミウム触

媒並びに基=C R' R'' (ここで、残基R'又はR''のうちの1個が、酸素、硫黄又は窒素型の非金属ヘテロ原子を介してカルベン基の炭素原子に結合している有機残基である) を有する六配位結合ルテニウム及びオスミウム触媒は、複分解反応及びジエンの閉環のための優れた触媒であることが見出されている。中性及びアニオンリガンドを適切に選択することにより、例えば潜伏(latency)のような反応性に対して精密な制御を広範囲にわたって行うことが可能である。

本発明は、式：



(式中、Me及びMe'は、互いに独立して、ルテニウム又はオスミウムであり；

X、X'、Y及びY'は、互いに独立して、アニオンリガンド又はX及びY並びにX'及びY'のそれぞれの場合で一緒になってビスマニオノリガンドであり；

L^1 、 L^2 、 $L^{2'}$ 、 L^3 、 $L^{3'}$ 、 L^5 及び $L^{5'}$ は、互いに独立して、单座中性 e^- ドナーリガンドであり；

L^4 は、二座の又は L^1 、 L^2 、 $L^{2'}$ 、 L^3 、 $L^{3'}$ 、 L^5 及び $L^{5'}$ のリガンドのうち2個と一緒にになって、四座中性 e^- ドナーリガンドであり；

Z は硫黄又は式：



(式中、 R' 、 R'' は水素又は炭化水素残基である)の基であり；

Z^1 及び $Z^{1'}$ は、互いに独立して、酸素、硫黄又は基：



及び A' であり；

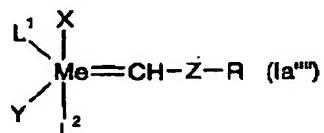
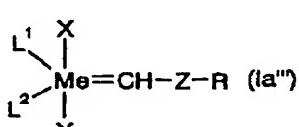
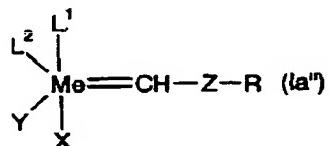
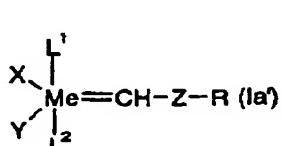
R は、 Z が硫黄の場合には非置換若しくは置換アリールであり、又は Z が基 A 及び A' の場合には炭化水素残基であり；そして

R' 及び R'' は炭化水素残基である)

の化合物又はこの化合物の異性体を提供する；

ただし、化合物(Ib)(ここで、 L^1 、 L^2 及び L^3 のうちの1個はカルボニルを表す)を除く。

本発明は同様に、例えば、中心原子の周囲のリガンドの異なる空間配置に由来する配位異性又は結合異性の型の異性の場合を全て含む、式Ia～Ieの化合物を提供し、そのうえ立体異性体をも提供する。式Iaの化合物には、下記の式：



(式中、Me、X、Y、L¹、L²、Z及びRは上記と同義である)の異性体構造が可能である。式Ib～Ieの化合物には、類似異性体構造が可能であり、そ

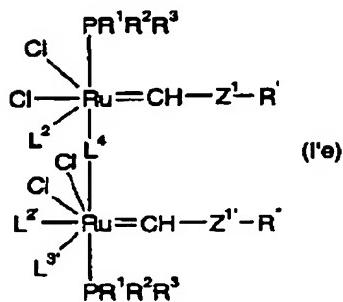
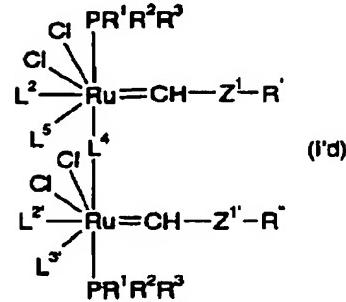
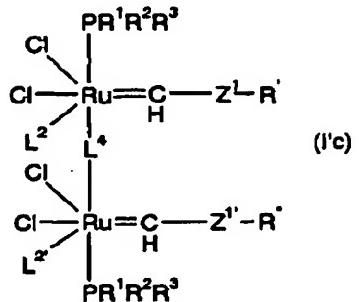
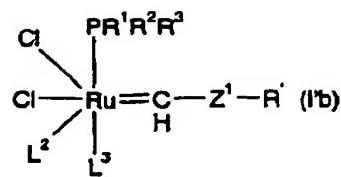
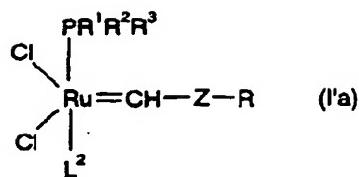
れは本発明により同様に提供されている。本発明は同様に、特異リガンドのうちの1個又は側鎖におけるキラリティの中心の存在に由来する立体異性体化合物を提供する。これらの異性の場合は、光学的に純粋な鏡像異性体、ジアステレオマー及びラセミ体混合物を含む。

本発明の記載で使用されている用語及び定義は好ましくは下記の意味を有する：

式Ia～Ieの化合物において、Me及びMe'は好ましくはルテニウムである。

アニオンリガンドX、X'、Y及びY'は、例えば水素化物イオン(H⁻)であるか或は無機又は有機酸、例としてはハロゲン化物、例えばF⁻、Cl⁻、Br⁻若しくはI⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻若しくはAsF₆⁻型のフルオロ錯体、酸素酸、アルコラート若しくはアセチリドのアニオン又はシクロペンタジエンのアニオンから誘導される。

本発明は好ましくは、請求項1記載の式：



(式中、 L^2 、 $L^{2'}$ 、 L^3 、 $L^{3'}$ 及び L^5 は、互いに独立して、单座中性 e^- ドナーリガンドであり； L^4 は、二座又は L^2 、 $L^{2'}$ 、 L^3 、及び L^5 のリガンドのうち2個と一緒にになって、四座中性 e^- ドナーリガンドであり； R^1 、 R^2 及び R^3 は、互いに独立して、 C_1-C_{20} アルキル、 C_3-C_{12} シクロアルキル、 C_2-C_{11} ヘテロシクロアルキル、 C_5-C_{12} アリール、 C_1-C_9 ヘテロアリール又は C_6-C_{13} アラルキルであり、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びアラルキルは、非置換又は、 C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 アルコキシ、カルボキシル、 C_1-C_6 アルコキシカルボニル、 C_1-C_6 ハロアルキル、 C_5-C_{12} アリール、 C_5-C_{12} アリールオキシ、

$-NO_2$ 、スルホ、アンモニウム及びハロからなる群の1個以上の置換基により置換されており；残基 R^1 及び R^2 は、一緒にになって非置換又は C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 ハロアルキル、 $-NO_2$ 若しくは C_1-C_6 アルコキシ-置換テトラ

若しくはペンタメチレン或は非置換又は1～2個の1, 2-フェニレンに縮合されたC₁—C₆アルキル、C₁—C₆ハロアルキル、—NO₂若しくはC₁—C₆アルコキシ-置換テトラ若しくはペンタメチレンであり、R³は同義であり；

Zは硫黄又は式：



(式中、R'、'、'は水素又は基C₁—C₂₀アルキル、C₃—C₈シクロアルキル、C₃—C₈ヘテロシクロアルキル、C₃—C₁₂アリール、C₁—C₉ヘテロアリール若しくはC₆—C₁₃アラルキルの炭化水素残基であり、ここで、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール及びヘテロアリールは、非置換又はC₁—C₆アルキル、C₁—C₆ハロアルキル、C₁—C₆アルコキシ、カルボキシル、C₁—C₆アルコキシカルボニル、C₃—C₁₂アリール、C₃—C₁₂アリールオキシ、—NO₂若しくはハロにより置換されている)の基であり；

Z¹及びZ²は、互いに独立して、酸素、硫黄又は基：



及びR'、'、'で特定された定義のA'であり；

Rは、Zが硫黄の場合には非置換若しくは置換アリールであり、又はZが基A及びA'の定義を有する場合にはR'、'、'で特定された定義を有する炭化水素残基であり；そして

R'及びR"は、R'、'、'で特定された定義を有する炭化水素残基である)の化合物又はこの化合物の異性体を提供する；
ただし、化合物(I' b) (ここで、L²及びL³の1個がカルボニルを表す)を除く。

本発明は好ましくは、式I' a～I' e (式中、L²、L²'、L³及びL³'が、互いに独立して、非置換又はC₁—C₁₂アルキル、C₃—C₁₁ヘテロシクロ

アルキル、C₁—C₉ヘテロアリール、モノアミノ、ジアミノ及び—C(=O)Hの群からの1個以上の置換基により置換されているピリシンであり；或はL²、

L^2' 、 L^3' 及び $L^{3'}$ の2個のリガンドが一緒になって、非置換又は C_1-C_{12} アルキル、 C_6-C_{10} アリール及びシアノの群からの1個以上の置換基により置換されている、ビス-ピリジン、フェナントロリン、ビス-チアゾール、ビス-ピリミジン、ビス-キノリン又はピコリルイミンであり、ここで、置換基アルキル及びアリールは、次には、非置換又は C_1-C_{12} アルキル、ニトロ、モノアミノ、ジアミノ及びニトロ若しくはジアミノー置換- $N=N-C_6-C_{10}$ アリールの群からの1個以上の置換基により置換されており； L^4 がビス-ピリジン又はビス-ピリミジンであり；

R^1 、 R^2 及び R^3 が、イソプロピル、sec-ブチル、シクロペンチル又はシクロヘキシルであり；

Z が硫黄又は基A及びA'（ここで、 R'' 、 R''' は、水素、 C_1-C_4 アルキル、フェニル又は C_1-C_4 アルキル-置換フェニルである）であり；

Z^1 及び $Z^{1'}$ が、互いに独立して、酸素、硫黄又は R'' 、 R''' で特定された定義の基A及びA'であり；

R が、 Z が硫黄の場合にはフェニルであり、又は Z が基A及びA'の定義を有する場合には C_1-C_4 アルキル、フェニル若しくは C_1-C_4 アルキル-置換フェニルであり；そして

R' 及び R'' が、 C_1-C_4 アルキル、フェニル又は C_1-C_4 アルキル-置換フェニルである）の選択された化合物の群又はこれらの化合物の異性体を提供する。

本発明により得られるポリマーは、全ての種類の物品を製造することに特に適しており、例えば車、ボート、娯楽物品、パレット、パイプ、シート等；電気及び電子部品を製造するための絶縁材料；移植体；塗布材料の結合剤；成形用の熱硬化組成物又は低表面エネルギーを有する支持体（テフロン（登録商標）、ポリエチレン又はポリプロピレン）を結合する接着剤である。本発明の組成物は、熱重合によりコーティングを調製するためにも使用でき、無色（透明）及び着色組成物の両方で使用が可能である。白色及び色彩顔料の両方が使用できる。全ての種類の消費者物品のための熱可塑性付形方法による成形品の製造も、言及されるべ

きである。

本発明の組成物は、また、保護被膜の製造にも特に適している。本発明は、また、被覆材料を製造する本発明の方法の変形も提供し、本発明の組成物を、溶媒有り、又は無しで膜として担体に、例えばディッピング、ブラッシング、フローコーティング、ローリング、ナイフコーティング又はスピンドルコーティングにより適用し、溶媒（使用した場合には）を除去し、膜を重合のために熱する。この方法により、支持体の表面を改質又は保護（防蝕）することが可能である。

本発明は更に、被覆された担体材料を提供し、本発明のポリマーのコーティングが支持体に適用される。

本発明は同様に、本発明のポリマーの硬化膜を有する被覆支持体を提供する。適切な支持体（担体材料）の例は、ガラス、鉱物、セラミック、プラスチック、木、半一金属、金属、酸化金属及び金属窒化物のものである。膜厚は、本質的に所望する用途に依存し、例えば $0\cdot1\sim1,000\mu\text{m}$ 、好ましくは $0\cdot5\sim500\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1\sim100\mu\text{m}$ であることができる。被覆された材料は、高い接着強度及び良好な熱及び機械特性が顕著である。

本発明の被覆された材料は、ブラッシング、ナイフコーティング、カーテンコーティング又はスピンドルコーティングのようなフローコーティング法のような公知の方法により調製できる。

塗布膜の場合、熱複分解重合は $1\sim3$ 、好ましくは 1 の更なる二重結合を含む、シクロオレフィンの追加の使用により行われると特に良好な結果を達成すること

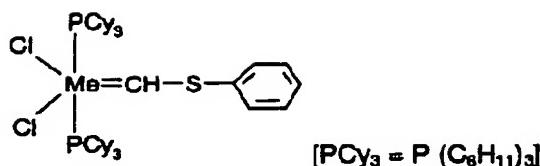
が多く、本発明の記述において、シクロオレフィンは多環式縮合環系である。

以下の実施例は、本発明を説明している。製品の名称IRGANOX、IRGAFOS、TINUVIN及びCHIMASSORBは、登録商標である。

A) 触媒の調製

実施例 1

調製



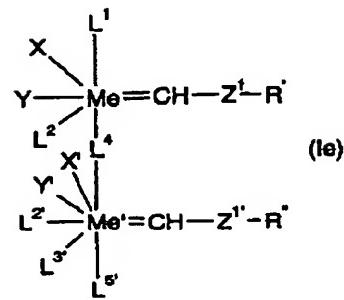
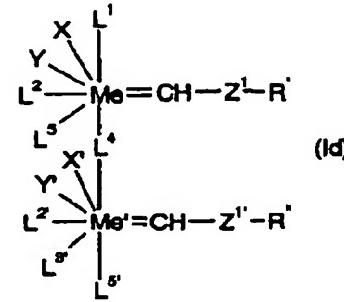
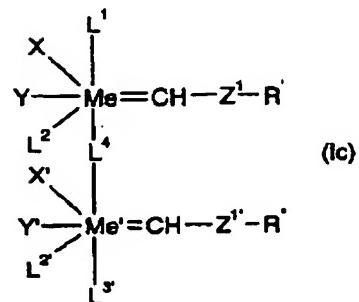
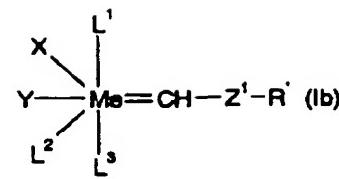
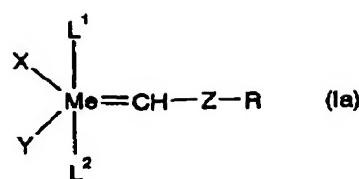
a) $\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2 (= \text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)$ の 200 mg を、塩化メチレン 10 mL に溶解した。室温で、ビニルフェニルスルフィド 5 当量を加えた。室温で 30 分間攪拌した後、反応混合物を真空中で濃縮し、残渣をヘキサンで 2 回洗浄して、真空中で乾燥した。実質的に定量収率で純粋な生成物を得た。

b) a) の代替として、 RuCl_2 (cis, cis-シクロオクタジエン) 1.32 g (4.7 mmol)、1, 8-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデケ-7-エン 1.42 mL (9.4 mmol) 及びトリシクロヘキシルホスфин 2.7 g を、イソプロパノール 50 mL 中に含有する茶色の懸濁液を反応させて、この化合物を調製できた。懸濁液を 80 °C で 1 時間攪拌した。得られた透明な赤色の溶液を、-20 °C で 1 時間冷却した。1 モル HCl 溶液を含むジエチルエーテル 9.4 mL を加えた後、15 分間攪拌を続けた。1-ヘキシン 1.0 mL 及びビニルフェニルスルフィド 1.3 mL を、黄色の懸濁液に加えた。更なる処置は a) と同様であった。

^1H NMR (CDCl_3) : 17.63 (s, 1, カルベン-H); 7.3 (m, 5, $\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$); 2.63 (m, 6, H_a-PCy_3); 2.0-1.5 (m, 60, PCy_3). ^{13}C NMR: 280.6 (カルベン-C). 元素分析: C: 60.40 (計算値), 60.66 (実測値); H: 8.49 (計算値), 8.72 (実測値); C: 1: 8.29 (計算値), 8.05 (実測値); P: 7.25 (計算値), 7.20 (実測値).

請求の範囲

1. 式:



(式中、Me及びMe'は、互いに独立して、ルテニウム又はオスミウムであり；

X、X'、Y及びY'は、互いに独立して、アニオンリガンドあるいはX及びY並びにX'及びY'のそれぞれの場合で一緒になってビスアニオンリガンドであり；

L¹、L²、L³、L⁴、L⁵及びL⁶は、互いに独立して、单座中性e⁻ドナーリガンドであり；

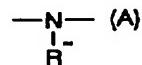
L⁴は、二座又はL¹、L²、L³、L⁴、L⁵及びL⁶のリガンドのうち2個と一緒にになって、四座中性e⁻ドナーリガンドであり；

Zは硫黄又は式：



(式中、R'、R''は水素又は炭化水素残基である)の基であり;

Z¹及びZ²は、互いに独立して、酸素、硫黄又は基:



及びA'であり;

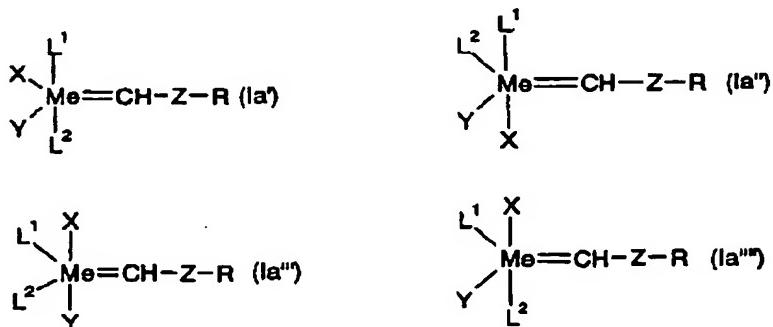
Rは、Zが硫黄の場合には非置換若しくは置換アリールであり、又はZが基A及びA'の場合には炭化水素残基であり;そして

R'及びR''は炭化水素残基である)

の化合物又はこの化合物の異性体;

ただし、化合物(Ib)(ここで、L¹、L²及びL³のうち1個がカルボニルを表す)を除く。

2. 式Iaが、式:



(式中、Me、X、Y、L¹、L²、Z及びRは請求項1と同義である)の異性体構造を包含する、請求項1記載の化合物。

3. Meがルテニウムである、請求項1記載の式Ia～Ieの化合物。

4. L¹、L²、L^{2'}、L³、L^{3'}、L⁵及びL^{5'}の群からの1～2個のリガンドが、(i-C₃H₇)₃P、(sec-C₄H₉)₃P、(C₅H₉)₃P及び(C₆H₁₁)₃Pの群から選択される第三級-置換ホスフィンである、請求項1記載の式Ia～

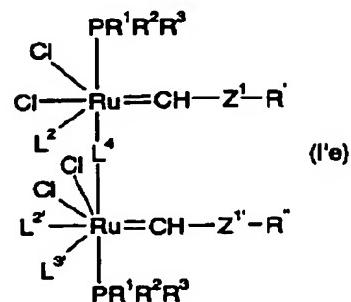
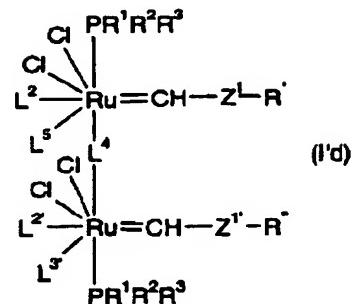
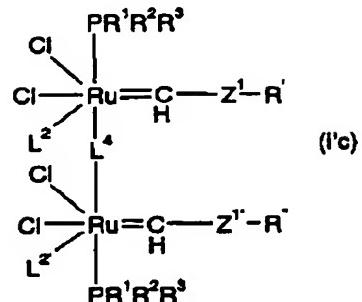
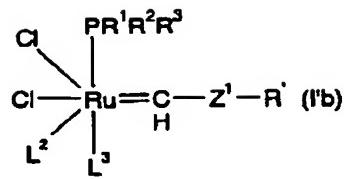
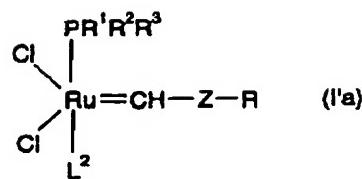
Ieの化合物。

5. L¹、L²、L^{2'}、L³、L^{3'}、L⁵及びL^{5'}の群からのリガンドが、電子供与体特性を有する单座中性e⁻ドナーリガンドであり、この群からの2個のリガ

ドが一緒になって二座中性 e^- ドナーリガンドであり、基 L^4 の中性リガンドが二座又は L^1 、 L^2 、 $L^{2'}$ 、 $L^{3'}$ 、 L^5 及び $L^{5'}$ の群の 2 個のリガンドと一緒にになって四座中性 e^- ドナーリガンドであり、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、ビス-ピリジン、ピコリルイミン、 α -ピラン、 α -チオピラン、フェナントロリン、ピリミジン、ビス-ピリミジン、ピラジン、インドール、クマロン、チオナフテン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ビス-チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、キノリン、ビス-キノリン、イソキノリン、ビス-イソキノリン、アクリジン、クロメン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、トリアジン、チアントレン、プリン、ビス-イミダゾール及びビス-オキサゾールからなる群の非置換又は置換ヘテロアレーンから誘導される、請求項 1 記載の式 I a ~ I e の化合物。

6. Z が硫黄であり、R が、非置換フェニル又は C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 アルコキシ、カルボキシル、 C_1-C_6 アルコキシカルボニル、 C_1-C_6 ハロアルキル、ニトロ、スルホ、アンモニウム及びハロゲンからなる群の 1 個以上の置換基により置換されているフェニルである、請求項 1 記載の式 I a の化合物。

7. 請求項 1 記載の式：



(式中、 L^2 、 $L^{2'}$ 、 L^3 、 $L^{3'}$ 及び L^5 は、互いに独立して、单座中性 e^- ドナーリガンドであり； L^4 は、二座又は L^2 、 $L^{2'}$ 、 $L^{3'}$ 及び L^5 のリガンドのうち2個と一緒にになって、四座中性 e^- ドナーリガンドであり； R^1 、 R^2 及び R^3 は、互いに独立して、 C_1-C_{20} アルキル、 C_3-C_{12} シクロアルキル、 C_2-C_{11} ヘテロシクロアルキル、 C_5-C_{12} アリール、 C_1-C_9 ヘテロアリール又は C_6-C_{13} アラルキルであり、ここでアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びアラルキルは、非置換又は、 C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 アルコキシ、カルボキシル、 C_1-C_6 アルコキシカルボニル、 C_1-C_6 ハロアルキル、 C_5-C_{12} アリール、 C_5-C_{12} アリールオキシ、 $-NO_2$ 、スルホ、アンモニウム及びハロからなる群の1個以上の置換基により置換されており；残基 R^1 及び R^2 は、一緒にになって非置換又は C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 ハロアルキル、 $-NO_2$ —若しくは C_1-C_6 アルコキ

シ一置換テトラー若しくはペンタメチレン或は非置換又は1～2個の1, 2-フエニレンに縮合したC₁-C₆アルキル、C₁-C₆ハロアルキル、-NO₂-若しくはC₁-C₆アルコキシ一置換テトラー若しくはペンタメチレンであり、R³は同義であり；

Zは硫黄又は式：



(式中、R'、'、'は水素又は基C₁-C₂₀アルキル、C₃-C₈シクロアルキル、C₃-C₈ヘテロシクロアルキル、C₅-C₁₂アリール、C₁-C₉ヘテロアリール若しくはC₆-C₁₃アラルキルの炭化水素残基であり、ここで、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール及びヘテロアリールは、非置換又はC₁-C₆アルキル、C₁-C₆ハロアルキル、C₁-C₆アルコキシ、カルボキシル、C₁-C₆アルコキシカルボニル、C₅-C₁₂アリール、C₅-C₁₂アリールオキシ、-NO₂若しくはハロにより置換されている)の基であり；

Z¹及びZ^{1'}は、互いに独立して、酸素、硫黄又はR'、'、'で特定された定義の基：



及びA'であり；

Rは、Zが硫黄の場合には非置換若しくは置換アリールであり、又はZが基A及びA'の定義を有する場合にはR'、'、'で特定された定義を有する炭化水素残基であり；そして

R'及びR''は、R'、'、'で特定された定義を有する炭化水素残基である)の化合物又はこの化合物の異性体；

ただし、化合物(I' b) (ここで、L²及びL³のうち1個がカルボニルを表す)を除く。

8. L²、L^{2'}、L³及びL^{3'}が、互いに独立して、非置換の又はC₁-C₁₂アルキル、C₃-C₁₁ヘテロシクロアルキル、C₁-C₉ヘテロアリール、モノアミ

ノ、ジアミノ及び $-C(=O)H$ の群からの1個以上の置換基により置換されているピリジンであり；或は L^2 、 $L^{2'}$ 、 L^3 及び $L^{3'}$ の2個のリガンドが一緒になって、非置換又は C_1-C_{12} アルキル、 C_6-C_{10} アリール及びシアノの群からの1個以上の置換基により置換されている、ビスピリジン、フェナントロリン、ビスチアゾール、ビスピリミジン、ビスキノリン又はピコリルイミンであり、ここで、置換基アルキル及びアリールは、非置換又は C_1-C_{12} アルキル、ニトロ、モノアミノ、ジアミノ及びニトロの群からの1個以上の置換基により置換されており、又はジアミノー置換 $-N=N-C_6-C_{10}$ アリールであり； L^4 がビスピリジン又はビスピリミジンであり；

R^1 、 R^2 及び R^3 が、イソプロピル、sec-ブチル、シクロペンチル又はシクロヘキシルであり；

Z が硫黄又は基A及び A' （ここで、 $R^{\prime\prime\prime\prime}$ は、水素、 C_1-C_4 アルキル、フェニル又は C_1-C_4 アルキル-置換フェニルである）であり；

Z^1 及び $Z^{1'}$ が、互いに独立して、酸素、硫黄又は $R^{\prime\prime\prime\prime}$ で特定された定義の基A及び A' であり；

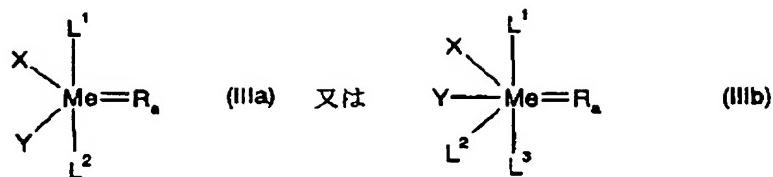
R は、 Z が硫黄の場合にはフェニルであり、又は Z が基A及び A' の定義を有する場合には C_1-C_4 アルキル、フェニル若しくは C_1-C_4 アルキル-置換フェニルであり；そして

R' 及び R'' が、 C_1-C_4 アルキル、フェニル又は C_1-C_4 アルキル-置換フェニルである、請求項7記載の式I' a～I' eの化合物又はこの化合物の異性体。

9. ジクロロビス[トリシクロヘキシルホスフィノ]フェニルチオメチノルテニウムである請求項1記載の化合物又はこの化合物の異性体。

10. ジクロロビス[トリシクロヘキシルホスフィノ]-1-(2-オキソピロリジノ)メチノルテニウムである請求項1記載の化合物又はこの化合物の異性体。

11. 請求項1記載の式I a～I eの化合物の調製方法であって、
式：



(式中、 R_a は、除き得る脱離基であり、X、Y、 L^1 、 L^2 及び L^3 は、式I a及びI bと同義である)の化合物のリガンド L^2 又は L^3 を、式：



(式中、 R_b は、除き得る脱離基であり、Z、 Z' 、R及び R' は、式I a及びI bと同義である)のビニルエーテル、ビニルチオエーテル、ビニルアミン又はビニルホスフィンにより置換する工程及び場合により、式I c、I d及びI eの二量体化合物の調製のために、リガンド L^2 又は L^3 を、二座又は四座リガンド L^4 で置換し及び/又は式I a～I eで得られる化合物の基X、 X' 、Y及び Y' 並びに L^1 、 L^2 、 $L^{2'}$ 、 L^3 、 $L^{3'}$ 、 L^5 及び $L^{5'}$ を置換する工程を含む方法。

12. (α) ジシクロペントジエン若しくは他の歪められたシクロオレフィン又はジシクロペントジエンと他の歪められたシクロオレフィンとの混合物、及び
 (β) 触媒量の請求項1記載の式I a～I e (式中、Me及び M_e' は、互いに独立して、ルテニウム又はオスミウムであり、X、 X' 、Y、 Y' 、 L^1 、 L^2 、 $L^{2'}$ 、 L^3 、 $L^{3'}$ 、 L^4 、 L^5 及び $L^{5'}$ 並びにZ、 Z^1 、 $Z^{1'}$ 、R、 R' 及び R'' は請求項1と同義である)の化合物の少なくとも1つ並びにこれらの化合物の異性体、及び場合により、更にポリマーのための添加剤を含む組成物。

13. 複分解ポリマーの調製方法であって、

(α) ジシクロペントジエン若しくは他の歪められたシクロオレフィン又はジシクロペントジエンと他の歪められたシクロオレフィンとの混合物、及び
 (β) 触媒量の請求項1記載の式I a～I e (式中、Me及び M_e' は、互いに独立して、ルテニウム又はオスミウムであり、X、 X' 、Y、 Y' 、 L^1 、 L^2 、 $L^{2'}$ 、 L^3 、 $L^{3'}$ 、 L^4 、 L^5 及び $L^{5'}$ 並びにZ、 Z^1 、 $Z^{1'}$ 、R、 R' 及び R'' は請求項1と同義である)の化合物の少なくとも1つ並びにこれらの化合物

の異性体、及び場合により、更にポリマーの添加物を含む組成物を加熱する工程及び、必要により、得られた複分解ポリマーを成形処理に付す工程、を含む方法。

14. 二重結合を異性化するため、不飽和ポリマーを分解するため又はジエンを閉環するための方法における、請求項1記載の式Ia～Ie（式中、Me及びM^{e'}はそれぞれ独立に、ルテニウム又はオスミウムであり、X、X' Y、Y'、L¹、L²、L^{2'}、L³、L^{3'}、L⁴、L⁵、L^{5'}、Z、Z¹、Z^{1'}、R、R'及びR"は請求項1と同義である）の化合物の使用。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 98/03573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07F15/00 C08F32/00

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07F C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WU, ZHE ET AL: "Reactions of Ruthenium Carbenes of the Type (PPh₃)₂(X)2Ru:CH-CH:CPH₂ (X = Cl and CF₃COO) with Strained Acyclic Olefins and Functionalized Olefins" J. AM. CHEM. SOC. (1995), 117(20), 5503-11 CODEN: JACSAT; ISSN: 0002-7863, 1995, XP002083118 see the whole document ---</p> <p>-/-</p>	1-7

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 November 1998

Date of mailing of the international search report

20/11/1998

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.O. 5816 Patentsteenweg 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Te. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 98/03573

C. (Continued) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indications where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HARTSHORN, ANGUS J. ET AL: "Carbene complexes. Part 13. The synthesis and characterization of secondary carbene complexes of vanadium(1), chromium(0), molybdenum(0), tungsten(0), manganese(I), rhenium(I), iron(0), ruthenium(II), cobalt(I), iridium(III), and platinum(IV), and hydridorhodium(III)" J. CHEM. SOC., DALTON TRANS. (1978), (4), 348-56 CODEN: JCOTB1; ISSN: 0300-9246, 1978, XP002083119 see the whole document ----	1-7
X	CHRISTIAN, D. F. ET AL: "Preparation and structure of the secondary carbene complex diiodocarbonyl(triphenylphosphine)(isocyanomethylbenzene)(formimidoyl tolyl)ruthenium" J. ORGANOMET. CHEM. (1974), 81(1), C7-C8 CODEN: JORCAI, 1974, XP002083120 see the whole document ----	1-7
X	CHRISTIAN, D. F. ET AL: "Neutral, cationic, and dicationic ruthenium(II) complexes of the secondary carbenes p-tolylformimidoyl and methyl p-tolylformimidoyl" J. ORGANOMET. CHEM. (1974), 80(2), C35-C38 CODEN: JORCAI, 1974, XP002083121 see the whole document ----	1-7
A	WO 96 04289 A (CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 15 February 1996 cited in the application see the whole document ----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No.
PCT/EP 98/03573

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9604289	A 15-02-1996	AU	691645 B	21-05-1998
		AU	3272895 A	04-03-1996
		CA	2196061 A	15-02-1996
		EP	0773948 A	21-05-1997
		JP	9512828 T	22-12-1997
		US	5710298 A	20-01-1998
		US	5728917 A	17-03-1998
		US	5750815 A	12-05-1998

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY,
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I
T, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ
, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR,
NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, L
S, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ
, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL
, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, E
E, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU
, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, M
D, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL
, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, U
Z, VN, YU, ZW

(72)発明者 ミューレバッハ, アンドレアス
イスラエル ツェーハー 5070 フリック
キルヒマッテンヴェーク 31

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成15年6月10日(2003.6.10)

【公表番号】特表2002-506452(P2002-506452A)

【公表日】平成14年2月26日(2002.2.26)

【年通号数】

【出願番号】特願平11-505246

【国際特許分類第7版】

C07F 15/00

C08F 32/00

【F1】

C07F 15/00

C08F 32/00

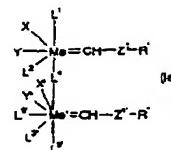
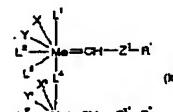
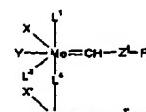
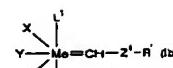
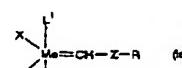
手 続 極 正 書

(別紙)

請求の範囲

平成16年1月10日

1. 式:



(式中、Me及びMe'は、互いに独立して、ルテニウム又はオスミウムであり；X、X'、Y及びY'は、互いに独立して、アニオンリガンドであるか、あるいはX及びY並びにX'及びY'はそれぞれの場合で一緒にになってビスアニオンリガンドであり；

L¹、L²、L^{1'}、L^{2'}、L^{1''}及びL^{2''}は、互いに独立して、单座中性e-ドナーリガンドであり；

L¹は、二座中性e-ドナーリガンドであるか、又はL¹、L²、L^{1'}、L^{2'}、L^{1''}及びL^{2''}のリガンドのうちの2個と一緒にになって、四座中性e-ドナーリ

1. 事件の表示

平成11年特許願第505246号

2. 補正をする者

名 称 チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング
インコーポレーテッド

3. 代 理 人

住 所 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1-12-12 SYAX TSビル
氏 名 弁理士 (7366) 井 因 雄
電話 (3502) 7212

4. 補正対象名 則求の範囲

5. 補正対象項目名 則求の範囲

6. 補正の内容 別紙のとおり

特表2002-506452

ガンドであり：

Zは既黄又は式：



(式中、 R' は水素又は炭化水素残基である)の基であり；

Z' 及び Z'' は、互に独立して、酸素、硫黄又は基：



及び A' であり：

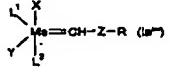
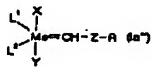
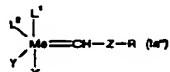
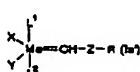
Rは、Zが硫黄の場合には非置換若しくは置換アリールであり、又はZが基A及びA'の場合には炭化水素残基であり；そして

R' 及び R'' は炭化水素残基である

の化合物又はこの化合物の異性体：

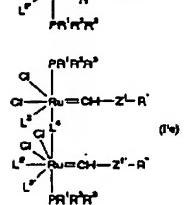
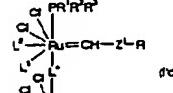
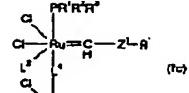
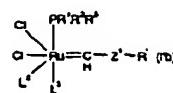
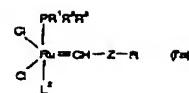
ただし、化合物(Ib) (ここで、 L' 、 L'' 及び L'' のうち1個がカルボニルを有す)を除く。

2. 式I aが、式：



(式中、Me、X、Y、 L' 、 L'' 、Z及びRは請求項1と同様である)の異性体構造を包含する、請求項1記載の化合物。

3. 請求項1記載の式：



(式中、 L' 、 L'' 、 L''' 及び L'''' は、互に独立して、单座弾性e-ドナーリガンドであり； L' は、二重中性e-ドナーリガンドであるか、又は L'' 、 L''' 、及び L'''' のリガンドのうちの2個と一緒にになって、四重中性e-ドナーリガンドであり； R' 、 R'' 及び R''' は、互に独立して、 C_1-C_{12} アルキル、 $\text{C}_{13}-\text{C}_{14}$ シクロアルキル、 C_1-C_{14} ヘテロシクロアルキル、 C_6-C_{12} アリール、 C_1-C_6 ヘテロアリール又は C_6-C_{12} アラルキルであり、ここでアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及びアラルキルは、非置換又は、 C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 アルコキシ、カルボキシル、 C_1-C_6 アルニキシカルボニル、 C_1-C_6 ハロアルキル、 C_1-C_{12} アリール、 C_6-C_{12} アリールオキシ、 $-\text{NO}_2$ 、スルホ、アンモニウム及びハロからなる群の1個以上の置換基により置換されており；残基 R' 及び R''' は、

単に非置換又は C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 ハロアルキル、 $-\text{NO}_2$ 、若しくは C_1-C_6 アルコキシ-置換テトラ-若しくはベンタメチレンであるか、成は1~2個の1, 2-フェニレンに結合した非置換又は C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 ハロアルキル、 $-\text{NO}_2$ 、若しくは C_1-C_6 アルコキシ-置換テト

ラ-若しくはベンタメチレンであり、 R''' は同義であり：

Zは既黄又は式：



(式中、 R' は水素又は基 C_1-C_{12} アルキル、 C_6-C_{12} シクロアルキル、 C_1-C_6 ヘテロシクロアルキル、 C_1-C_{14} アリール、 C_1-C_6 ヘテロアリール若しくは C_1-C_{14} アラルキルの炭化水素残基であり、ここで、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール及びヘテロアリールは、非置換であるか、又は C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 ハロアルキル、 C_1-C_6 アルコキシ、カルボキシル、 C_1-C_6 アルニキシカルボニル、 C_1-C_{14} アリール、 C_6-C_{12} アリールオキシ、 $-\text{NO}_2$ 、若しくはハロにより置換されている)の基である； Z' 及び Z'' は、互に独立して、酸素、硫黄又は R' で特定された定義の基：



及び A' であり：

Rは、Zが硫黄の場合には非置換若しくは置換アリールであり、又はZが基A及びA'の定義を有する場合には R' で特定された定義を有する炭化水素残基であり；そして

R' 及び R'' は、 R' で特定された定義を有する炭化水素残基である

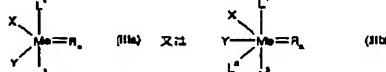
の化合物又はこの化合物の異性体：

ただし、化合物(Ib) (ここで、 L' 及び L'' のうち1個がカルボニルを有す)を除く。

4. ジクロロビス[トリシクロヘキシルホスフィノ]フェニルテオメチノルテニウムである請求項1記載の化合物又はこの化合物の異性体。

5. ジクロロビス[トリシクロヘキシルホスフィノ]-1-(2-オキソビロジノ)メチノルテニウムである請求項1記載の化合物又はこの化合物の異性体。

6. 請求項1記載の式I a~I eの化合物の調製方法であって、式：



(式中、 R は、除き得る脱離基であり、X、Y、 L' 、 L'' 及び L''' は、式I a及びI bと同義である)の化合物のリガンド L' 又は L''' を、式：



(式中、 R は、除き得る脱離基であり、Z、 Z' 、 R 及び R' は、式I a及びI bと同義である)のビニルエーテル、ビニルテオエーテル、ビニルアミン又はビニルホスフィンにより置換する工程及び場合により、式I c、I d及びI eの二量体化合物の調製のために、リガンド L' 又は L''' を、二座は四座リガンド L' で置換し及び/又は式I a~I eの特徴される化合物の基X、X'、Y及びY'並びに L' 、 L'' 、 L''' 、 L'''' 、 L' 、 L'' 、 L''' 、 L'''' 、 L' 及び L''' を置換する二程を含む方法。

7. 二重結合を異性化するため、不飽和ポリマーを分解するため又はジエンを閉環するための方法における、請求項1記載の式I a~I e (式中、Me及びMe'はそれぞれ独立に、ルテニウム又はオスミウムであり、X、X'、Y、Y'、 L' 、 L'' 、 L''' 、 L'''' 、 L' 、 L'' 、 L''' 、 L'''' 、Z、Z'、Z'''、R、R'及びR''は請求項1と同義である)の化合物の使用。